1893

Vergleichende Untersuchung

des

Quercitrins

und der ihm ähnlichen Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines

Magisters der Pharmacie

verfasst und mit Bewilligung

Einer Hochverordneten Medicinischen Facultät

der Kaiserlichen Universität zu Jurjew

zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

von

Rudolph Wachs.

Ordentliche Opponenten:

Mag. N. Kromer. — Doc. Mag. R. Greve. — Prof. Dr. G. Dragendorff.

Jurjew.

Schnakenburg's Buchdruckerei.

1893.

Печатано съ разрѣшенія Медицинскаго Факультета Императорскаго Юрьевскаго Университета.

Референтъ: Профессоръ Д-ръ Г. Драгендорфъ.

Юрьевъ, 18 Мая 1893 г.

№ 448. Деканъ: Васильевъ.

Herrn

Apotheker Hugo Stein

in Dankbarkeit und Hochachtung

gewidmet

vom Verfasser.

Beim Abschluss meiner Studien an der hiesigen Hochschule sage ich allen meinen academischen Lehrern für die mir zu Theil gewordene wissenschaftliche Ausbildung meinen aufrichtigsten Dank.

Insbesondere gilt dieser meinem hochverehrten Chef und Lehrer Herrn Prof. Dr. G. Dragendorff, der mich nicht nur bei Abfassung verliegender Arbeit in liebenswürdigster Weise unterstützt hat, sondern, dem ich vor Allem Lust und Liebe sowie das nöthige Interesse für die Wissenschaft zu verdanken habe.

Einleitung.

Die Frage nach der Identität des Quercitrins, mit in der organischen Natur ziemlich weit verbreiteten ähnlichen gelbfärbenden glycosidischen Pigmenten, wie Sophorin, Rutin, Thujin und anderen, ist schon mehrmals Gegenstand wissenschaftlicher Erörterung gewesen.

Eine zeitlang war man geneigt diese, allerdings in vieler Beziehung einander sehr ähnlichen Körper für gleichartig zu halten, ohne jedoch die wesentlichen Eigenschaften einer gründlichen Prüfung unterworfen zu haben.

Man begnügte sich damit, dass einige Eigenschaften dieser Körper übereinstimmten und dass auch die elementare Zusammensetzung einigermassen der des Quercitrins naheliegende Zahlen aufwies.

Als dann aber einzelne Forscher mit einigen dieser quercitrinähnlichen Stoffe eine quantitative Bestimmung der Zersetzungsproducte vorgenommen, entstanden sofort Bedenken in Bezug auf die vorhin erwähnte Identität.

Da nun aber die Erforschung dieser gelben Farbstoffe theils mit nur geringen Mengen des schwierig rein zu beschaffenden Materials, theils mit Substanzen ausgeführt war, für deren Reinheit keine völlige Garantie vorlag, so war es von Interesse nochmals eine vergleichende Untersuchung der quercitrinähnlichen Körper vorzunehmen.

Zu meinen Untersuchungen habe ich ausser dem gelbfärbenden Körper der Quercitronrinde, dem zuerst der Name Quercitrin beigelegt worden ist, denjenigen der Blüthenknospen von Sophora japonica, den aus dem Kraute der Viola tricolor var. vulg., den der völlig entwickelten Blätter des Aesculus hippocastanum, den der Thujae occident. und den der Blüthenknospen von Capparis spinosa herangezogen.

Ausser in diesen genannten Pflanzen sind quercitrinähnliche Körper, sowie deren Spaltungsproducte, beobachtet worden in dem

Kraute der Ruta graveolens von Weiss[1]) und gleichzeitig von Kümmel. In Theeblättern von Hlasiwetz[2]). In Weinblättern von Neubauer[3]). Im Hopfen von Wagner[4]). In grünen Blättern, ohne nähere Angabe der Abstammung, von Filhol. Im Kernholz des Perücken-Sumach's (Rhus cotinus), von Chevreul[5]). In den Blättern des Fraxinus excelsior, von W. Gintl[6]). Im Catechu, von Löwe[7]). In den Blüthen von Robinia pseud-acacia, von Zwenger und Dronke. In japanesischen Oleaceen, z. B. in Olea fragrans Thunb. und Forsythia suspensa Vahl, von J. F. Eykmann[8]). Im Kraute von Polygonum Fagopyrum, von Schunck[9]).

In den Früchten der Hippophaë rhamnoides, von Bolley[10]). In den Blüthen von Leucojum vernum und Acer pseudo-platanus. In den Blüthen von Cornus mascula. In der Haut des Agaricus ochreaceus, von Stein. In Carya tomentosa, von Frank und Smith[11]). In den Rhizomen von Podophyllum peltatum, von Podwyssotzky[12]). In Rhamnus tinctor., Reseda luteola, Ledum, Rhododendron, Calluna und anderen.

Es darf aber wol vorausgesetzt werden, dass in einzelnen dieser Pflanzen, wie Rhus cotinus, Reseda lut. etc. die vorhandenen Farbstoffe dem Quercitrin ziemlich fernstehen. Desshalb und wegen der Schwierigkeiten, welche der Reindarstellung mancher entgegenstehen, habe ich sie in dieser Arbeit nicht weiter berücksichtigt.

Wie gesagt, gehören die von mir untersuchten Pigmente, so weit sie untersucht worden sind, sämmtlich zur Gruppe der glycosidischen Verbindungen.

Mein Hauptaugenmerk habe ich desshalb darauf gerichtet, zu erforschen, ob sie identische Spaltungsversuche liefern und, falls letzteres der Fall sein sollte, ob überall die abgespaltenen Producte in gleicher Menge auftreten.

I. Quercitrin aus Quercitronrinde.

Literatur.

Dieser gelbe Körper ist zuerst von Chevreul und Brandt beobachtet worden.

1) Chem. Centrabl. 1842, pag. 903.
2) Annal. d. Chem. u. Pharm. 142. pag. 237.
3) Ber. d. d. chem. Ges. 5, pag. 800.
4) Chem. Centralbl. 1859, pag. 892.
5) Journal f. pract. Chemie 91, pag. 238.
6) Daselbst 104, pag. 498,
7) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1873, pag. 127.
8) Jahresb. f. Chem. 1886, pag. 1823.
9) Chem. Centralbl. 1859, pag. 911.
10) Chem. Centralbl. 1860, pag. 889.
11) Americ. Journ. Pharm. 51, pag. 118.
12) Ber. d. d. chem. Gesell. 1882, 15, pag. 378.

Chevreul[1]) hat ihn aus der Rinde von Quercus nigra Linn.[2]) dargestellt, und „Quercitrin“ benannt. Durch Ausziehen derselben mit heissem Wasser erhielt er den Stoff in „Musivgoldähnlichen Blättchen“.

N. Brandt[3]) extrahirte die Rinde mit Wasser unter Luftdruck. Nach 2 Stunden schied sich die Substanz in hellgelben Massen ab.

Im Jahre 1851 unterwarf Bolley[4]) diesen Farbstoff einer näheren Untersuchung. Er gewann ihn durch Ausziehen der Rinde mit Weingeist von 0,84 sp. Gew. Den mitextrahirten Gerbstoff, entfernte er mit zerschnittener Ochsenblase. Nach dem Filtriren und Abdestilliren des Alkohols schied sich der gelbe Körper in Krusten ab.

Zufolge seiner Eigenschaften „geröthetem Currumapapier“ seine ursprüngliche Farbe wiederzugeben, sowie Basen zu sättigen versetzte ihn Bolley unter die organischen Säuren und gab ihm den Namen „Quercitronsäure“.

E. Preisser[5]) gewann das Quercitrin durch Abkochen der Quercitronrinde mit Wasser und Fällen der Verunreinigungen mittelst Bleioxydhydrat in „weissen Nadeln“. Nach ihm soll das Quercitrin farblos sein und einen zuckersüssen Geschmack mit einem bittern Nachgeschmack haben. In Wasser und Aether sei es sehr leicht löslich. Diese Eigenschaften sind weder vor noch nach ihm an reinem Quercitrin wahrgenommen worden.

Durch Bolley aufmerksam gemacht, dass das Filtrat einer Barytverbindung des Quercitrins beim Eindampfen den auffallenden Geruch nach gebranntem Zucker entwickele, nahm L. Rigaud[6]) eine erneute Untersuchung dieses Farbstoff's vor und studirte die Einwirkung verdünnter Säuren auf ihn. Rigaud ist als derjenige anzusehen, der zuerst die Glycosidenatur desselben ermittelte. Er zeigte, dass das Quercitrin, mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gekocht, einen Körper von lebhafterer gelber Farbe abscheidet, als das Quercitrin selbst sie besitzt. Ausser diesem Körper, welchen er „Quercetin“ nannte, hatte sich ein Zucker gebildet.

H. Hlasiwetz[7]), welcher dem von Rigaud als Glycosid characterisirten Körper seine Aufmerksamkeit zuwandte, zeigte, dass das Quercetin einer weiteren Zerlegung fähig ist. Durch Eintragen in conc. Kalilösung erhielt er Phloroglucin und Quercetin-

---

1) Journ. chim. med. 6. 158.
2) Von Michaux Quercus tinctoria genannnt. Histoire des chênes de l'Amerique.
3) Archiv d. Pharm. 21, 25, 1827.
4) Annal. d. Chem. u. Pharmac. 37, pag. 101.
5) Annal. d. Chem. u. Pharm. 52, pag. 367, 1844.
6) Annal. d. Chem. u. Pharm. 90, pag. 283, 1854.
7) Daselbst, 112, pag. 96, 1859.

säure. Bei einer Spaltung des Quercitrins erhielt er eine andere Quantität Zucker als sie Rigaud gefunden hatte. Er knüpft daran die Bemerkung, dass es wol Quercitrine gäbe, welche wechselnde Mengen von Zucker enthalten.

Zwenger und Dronke[1]), welche das Robinin und dessen Zusammenhang mit dem Quercitrin studirten, stellten sich letzteres in der Weise dar, dass sie die zerkleinerte Quercitronrinde mit kochendem Alkohol auszogen, denselben abdestillirten und den noch warmen Rückstand mit Essigsäure versetzten. Darauf wurde eine alkoholische Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd solange zugesetzt, als noch Unreinigkeiten ausfielen. Das Quercitrinbleioxyd besitzt nämlich die Eigenschaft, sich in Essigsäure aufzulösen, während diese den fremden Körpern abgeht. Das Filtrat vom Bleiniederschlage wurde durch H^2S entbleit und von Essigsäure durch Eindampfen befreit, der Rückstand in Alkohol gelöst und durch Zusatz von Wasser das Quercitrin abgeschieden.

Behufs Feststellung der Formel des Quercitrins und Quercetins, haben ferner Liebermann uud H. Hamburger[2]) verschiedene Quercitrine theils selbst dargestellt, und zwar von aus verschiedenen Handlungshäusern bezogenen Rinden, theils fertige Präparate dieser Art untersucht. Die von verschiedenen Rinden stammenden Quercitrine erwiesen sich als identisch.

Eingehender als von den bisher genannten Forschern, ist das Quercetin sowie seine Derivate von J. Herzig studirt worden. Er fand, dass das Moleculargewicht des Quercetins bedeutend kleiner ist, als es von Liebermann und Hamburger angenommen wurde. Wenn er bei seinen Quercitrinanalysen Zahlen gefunden, welche von denen Liebermann's abweichen, so erklärt er in seiner letzten Abhandlung, dass er nun zu einer Uebereinstimmung mit Liebermann hinsichtlich der Zusammensetzung gelangt sei. Seine Formel für das Quercitrin siehe später.

Da Herzig zur Zeit noch weiter hierüber arbeitet, so habe ich, einerseits um nicht vorzugreifen und andererseits aus Mangel an Zeit, einen Vergleich meiner Spaltungsproducte mit den von Herzig dargestellten Derivaten des Quercetins unterlassen müssen.

Die Arbeiten Herzig's sind in den Wiener Academ. Berichten, Bd. 89, 92, 97, 98 und im letzten Bande d. Jahrg. 1891 im Originaltext wiedergegeben. Von der letzten Arbeit Herzig's war mir nur ein kurzes Referat[3]) zugänglich, aus welchem zu entnehmen ist, dass seine Quercitrinformel von der meinigen sich um ein H^2O unterscheidet.

---

1) Annal. d. Chem. und Pharm. Suppl.-Bd. I, pag. 266, 1861.
2) Ber. d. deut. chem. Gesell. 12, 1, pag. 1178.
3) Chem. Centralbl., Bd. 1, Nr. 14, 1893.

Eigene Versuche über Darstellung und Eigenschaften des Quercitrins.

Die Rinde, welche ich zur Darstellung des Quercitrins gebrauchte, hatte ich aus der Farbenfabrik Du-Bosk, Neumühlgraben bei Riga, bezogen. Dieselbe war zerkleinert, in einer Form wie die Farbhölzer im Handel vorkommen um gleich angewandt zu werden. Die Aussenrinde war entfernt worden und nur Mittel- und Innenrinde waren vorhanden.

Ehe ich mich für eine von den vorhin citirten Darstellungsmethoden entschloss, machte ich mit geringen Mengen der Rinde einige Vorversuche, um zu ermitteln, nach welcher Methode man wol die grösste Ausbeute und gleichzeitig ein möglichst reines Präparat erzielen könnte. Die angestellten Versuche haben gezeigt, dass Abkochungen der Rinde mit Wasser zu keinem sehr günstigen Resultate führen. Die Ausbeute ist gering und das Präp. stark verunreinigt. Bei weitem bessere Resultate erzielt man durch Abkochen der Rinde mit essigsäurehaltigem Wasser und Ausfällen der Unreinigkeiten mit einer Lösung von neutralem Bleiacetat. Das Quercitrin bleibt hierbei in Lösung. Durch Entbleien und Eindampfen des Filtrates wird das Quercitrin als rothbraune zähe Masse erhalten. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser kann es ganz rein gewonnen werden.

Verhältnissmässig binnen kurzer Zeit erhält man das Quercitrin nach der Methode von Zwenger und Dronke rein.

Das zu meinen Untersuchungen erforderliche Quercitrin hatte ich mir nach dieser Methode dargestellt. Durch diese Methode soll erreicht werden, dass eine grössere Menge des Farbstoff's aufgenommen und mehr von dem in der Rinde reichlich vorkommenden Gerbstoff, der in Wasser leicht löslich ist, zurückgehalten werde.

Die erhaltenen Krystalle des Quercitrins, waren goldgelb und liessen, unter dem Mikroskop betrachtet, langgestreckte rechtwinklige Tafeln erkennen. Im trockenen Zustande sind dieselben geruch- und geschmacklos. Eine wässerige Lösung dagegen schmeckt schwach bitter.

Eisenchlorid giebt eine grüne Färbung. Beim Kochen wird sie missfarben unter Abscheidung schwarzer Flocken. Concentrirte Lösungen beider Substanzen zusammengebracht werden dunkelgrün und beim Kochen rothbraun. Auf Lackmuspapier wirkt Quercitrinlösung nicht ein. Eine wässerige Lösung ist gelb und wird durch Zusatz von Essigsäure oder Mineralsäuren entfärbt. Laugen färben die Lösungen des Quercitrins rothgelb. Concentrirte Silberlösung wird schon in der Kälte reducirt. Essigsaures Bleioxyd, sowohl

1) Chem. Centralbl., Bd. 1, Nr. 14, 1893.

basisches als auch neutrales, fällt die Lösungen des Quercitrins als gelben Niederschlag, welcher sich leicht in Essigsäure löst. Eine heiss gesättigte Lösung des Quercitrins in Wasser, erstarrt auf Zusatz einer neutralen oder basischen Bleioxydlösung, wenn sie im Ueberschusse angewendet wird, zu einer trüben Gallerte. Von Ammoniak und Laugen wird das Quercitrin sehr leicht gelöst, ebenso von verdünnter Essigsäure beim Erwärmen. (Unter gleichzeitiger Entfärbung). Fehlingsche Kupferlösung wird nur schwach beim Kochen reducirt. Molybdänsaures Ammon[1]) färbt die Lösungen des Quercitrins gelblichroth.

Nach Rigaud wirkt das Quercitrin nicht auf polarisirtes Licht ein. Ich fand, dass eine verdünnte Lösung des Quercitrins in absolutem Alkohol die Ebene des polarisirten Lichtes schwach nach links drehte. Auf eine genaue Bestimmung des Drehungswinkels verzichtete ich wegen der gelben Farbe der Solution.

Das Quercitrin ist im Stande eine Reihe von Farben hervorzubringen. Da, wie Hlasiwetz[2]) angiebt, das Spaltungsprodukt des Quercitrins, die Quercetinsäure, mit Eisenoxyd eine blaue und mit Alkalien und Sauerstoff eine rothe Färbung und das Phloroglucin mit Eisenoxyd eine violette Färbung giebt und solche Spaltungen in der Pflanze selbst annehmbar sind, so meinte Hlasiwetz, es liesse sich vermuthen, dass die vielen Farbennüancen, welche bisweilen eine Pflanze im Stande ist zu geben, auf diesen Farbstoff zurückzuführen sind.

Elementaranalysen des Quercitrins.

Die Verbrennungen des Quercitrins wurden von mir im Platinschiffchen mit vorgelegtem Kupferoxyd ausgeführt. Die hierzu erforderlichen Quantitäten waren bei 120—123° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet worden.

Bei 125—130° C. wie es Liebermann oder bei 165° C., wie es Zwenger und Dronke gethan, zu trocknen, hielt ich für unzweckmässig, da sich mein Quercitrin schon bei 125° C. zu bräunen begann, um bei 128° C. an den untersten Schichten zusammenzusintern. Nach dem Verbrennen war ein Aschenrückstand nicht zu bemerken. Die Analysen lieferten folgende Ergebnisse:

I. 0,5355 Grm. Quercitrin gaben: 1,09675 Grm. Kohlensäure und 0,2208 Grm. Wasser.
II. 0,4955 Grm. Quercitrin gaben: 1,0235 Grm. Kohlensäure und 0,205 Grm. H_2O.
III. 0,3575 Grm. Quercitrin gaben: 0,7386 Grm. Kohlensäure und 0,1470 Grm. Wasser.
IV. 0,2695 Grm. Quercitrin gaben: 0,55325 Grm. Kohlensäure und 0,1120 Grm. Wasser.

1) Ber. d. d. chem. Ges. 25, pag. 1600, 1892.
2) Annal. d. Chem. u. Pharm. 112, pag. 116, 1859.

In 100 Theilen mithin:

	I.	II.	III.	IV.
C	55,85	56,33	56,34	55,98.
H	4,58	4,59	4,56	4,61.
O	39,57	39,08	39,10	30,41.
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Vergleichen wir nun die Analysen früherer Arbeiten.

Bolley[1]) fand in bei 100° C. getrockneter Substanz: C 53,250, H 4,976. Rigaud[2]): im Durchschnitt dreier Analysen C 53,39 H 5,05: Er schwankt zwischen 2 Formeln: $C^{36}H^{20}O^{31}$ und $C^{36}H^{19}O^{21}$ (C = 6 O = 8). Die letztere hält er für die wahrscheinlichere. Zwenger und Dronke fanden in bei 100° C. getrocknetem Quercitrin C 52,34—52,48, H 4,84—5,05. Daraus berechneten sie die Formel: $C^{38}H^{21}O^{23}$ (C = 6 O = 8). Dieselben Forscher fanden im Quercitrin bei 165° C. getrocknet: C 56,01 und 56,05 H 4,62 und 4,52. Auf Grund dieser Analysen stellen sie die Formel $C^{38}H^{18}O^{20}$ auf. W. Stein[3]) fand bei seinen Verbrennungen des Quercitrins: C 55,745 H 5,188. Hlasiwetz und Pfaundler[4]) fanden im Mittel zahlreicher Analysen C 56,2 H 4,5. Ihre Formel lautet: $C^{33}H^{30}O^{17}$. Liebermann und Hamburger: C 54,46—54,27 H 5,04 bis 5,11. Die Substanz war bei 125—130° C. getrocknet. Sie nahmen die Formel $C^{36}H^{38}O^{20}$ an.

Diese abweichenden Resultate der Quercitrinanalysen verschiedener Herkunft und Darstellung, lassen sich vielleicht durch die Annahme erklären, dass das Quercitrin nicht immer völlig wasserfrei zur Verbrennung genommen worden ist.

Wie aus obigen Analysen ersichtlich, gelingt die Entwässerung erst zwischen 120 und 165° C. Auf letzteren Umstand machen schon Liebermann und Hamburger aufmerksam.

Aus den vorhin angeführten Analysen der Quercitrine geht ferner hervor, dass Hlasiwetz und Pfaundler sowie Zwenger und Dronke in ihrem bei 165° C. getrockneten Präparate fast dieselben Zahlen erhalten haben wie ich, trotzdem ich nur bei 123° C. getrocknet hatte.

Bei der Feststellung der Formel für mein Quercitrin hätte ich mich für die von Hlasiwetz und Pfaundler aufgestellte Formel entschlossen, wenn eine Moleculargewichtsbestimmung des Quercitrins nicht gezeigt hätte, dass das Molecül zu hoch angenommen worden ist.

Das Moleculargewicht der Formel von Hlasiwetz und Pfaundler $C^{33}H^{30}O^{17}$ beträgt 698.

---

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. 37, pag. 166.
2) Annal. d. Chem. u. Pharm. 90, pag. 292, 1854.
3) Journal f. pract. Chemie 85, pag. 359, 1862.
4) Chem. Centralbl. 1864, pag. 891.

Auf Grund meiner Bestimmung der Moleculargrösse des Quercitrins möchte ich dieselbe auf 448 erniedrigen. Einem solchen Moleculargewicht entspricht die Formel $C^{20}H^{20}O^{11}$.

Ber.		Gef.	
C	56,20	C	56,12.
H	4,46	H	4,58.
O	39,34	O	39,30.
	100,00		100,00.

Moleculargewichtsbestimmung des Quercitrins.

Um die Grösse des Molecüls des Quercitrins zu bestimmen, konnte ich nur die Methode durch Siedepunktserhöhung nach E. Beckmann[1]) anwenden.

Von der von Raoult angegebenen Methode durch die Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen konnte ich nicht Gebrauch machen, weil das Quercitrin in den dazu erforderlichen Lösungsmitteln zu wenig löslich ist. Ueber die Methode der Siedepunktserhöhung sind die bezeichneten Quellen nachzusehen.

Die Methode beruht darauf, dass der Siedepunkt von Lösungen proportional der Menge und umgekehrt proportional der Moleculargrösse der gelösten Substanz steigt.

Als Lösungsmittel wurde sowohl absoluter Alkohol als auch Aceton angewandt. In den übrigen hierzu verwendbaren Lösungsmitteln ist das Quercitrin nicht genügend löslich.

Der käufliche absolute Alkohol wurde zu diesem Zwecke zwei Tage lang mit einer hinreichende Menge Aetzkalk's in Berührung gelassen und darauf über Natriummetall abdestillirt.

Aceton (Kahlbaum'sches Präparat) wurde mit Chlorcalicum behandelt und bei 56—57° C. abdestillirt.

Die molekulare Erhöhung für 100 Grm. Lösungsmittel beträgt bei: Alkohol 12,16°, Aceton 16,7°. Sie ergiebt sich aus der Formel: $E = \frac{0{,}02 \times T^2}{W}$, hierin bedeuten:

T. = absolute Siedetemperatur.
W. = latende Verdampfungswärme.

Das Molekulargewicht wird gefunden nach der Formel:

$$M. = \frac{E \times p}{dT.}$$, worin bedeuten:

E = Constante für 100 Gr. Lösungsmittel.
p = Grm. Substanz auf 100 Gr. Lösungsmittel.
dT = beobachtete Siedepunktserhöhung.

Die Versuche wurden mit wasserfreiem Quercitrin ausgeführt.

Die Bestimmungen mit Aceton gaben befriedigendere Resultate als die mit Alkohol.

---

1) Zeitschrift f. phys. Chemie 4 p. 532; V p. 76; VI p. 437; VIII p. 223.

Grm. Lösungsm.	Grm. Substanz.	Grm. Substanz auf 100 Grm. Lösungsm.	Beobachtete Erhöhung in Graden C.	Gefunden, Molecular-gewicht.	Berechnetes Molecular-gewicht.	Barometer-stand.
Alkohol 50,4095	0,522	1,035	0,035	359	448	750°
Aceton 39,49	0,545	1,38	0,06	384	448	760,5°

Ein weiterer Zusatz von 0,8165 Grm. Substanz (2,06%) zum Aceton bewirkte eine Erhöhung von 0,075° C. Daraus ergiebt sich die Zahl 458, welche der berechneten Grösse 448 sehr nahe kommt.

Aus der ermittelten Moleculargrösse lässt sich unter Berücksichtigung der Spaltungsproducte und der bei den Elementaranalysen erhaltenen Resultate für das Quercitrin wohl die Formel $C^{21}H^{20}O^{11}$ berechnen.

Krystallwassergehalt des Quercitrins.

Zur Bestimmung des Krystallwassergehaltes des Quercitrins, wurde eine Substanz in Anwendung genommen, welche 3 Monate im Exsiccator bei Zimmertemperatur über Schwefelsäure gestanden hatte.

Bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet verloren:

I. 0.3125 Grm. Quercitrin 0.0045 H^2O = 1.44% } Mittel 1,5%.
II. 0.3997 „ „ 0.0067 „ = 1.60% }

Bei 110° C. verloren:

I. 0.4432 Grm. Quercitrin 0.0172 H^2O = 3,8% } Mittel 3,6%.
II. 0.3987 „ „ 0.0137 „ = 3,4% }

Bei 120—123° C. verloren:

I. 0,4432 Grm. Quercitrin 0,0252 H^2O = 5,6%
II. 0,3997 „ „ 0,0217 „ = 5,4% } Mittel 5,27%
III. 0,416 „ „ 0,02 „ = 4,8%

Dieser Gehalt an Krystallwasser stimmt für $1^1/_2$ Molecüle. $C^{21}H^{20}O^{11} + 1^1/_2 H^2O$. Berechnet 5,68% H^2O. Gefunden 52,7% H^2O.

Zwenger und Dronke[1]) fanden in ihrem Quercitrin, bei 100° C. getrocknet 5,86% und falls bei 165° C. getrocknet 11,81% Aq.

Löslichkeitsbestimmungen.

Die Löslichkeit des Quercitrins in verschiedenen Flüssigkeiten, so wie die der übrigen Verbindungen wurde bei allen in gleicher

1) Annal. d. Chem. und Ph. Supplbd. I. 1861.

Weise bestimmt, und zwar so, dass ich die Lösungsmittel mit den stets im Ueberschusse sich befindenden, zuvor bei 100° C. getrockneten Substanzen 10 Tage lang bei einer Laboratoriumstemperatur von 18—20° C. unter häufigem Umschütteln in Berührung liess.

Die erhaltenen Lösungen wurden schnell in dichtschliessende Wägefläschchen filtrirt und gewogen. Die Verdunstungsrückstände wurden bei 110° C. getrocknet.

Die Löslichkeit bei Siedetemperatur wurde nach dem Verfahren von Victor Meyer[1]) bestimmt.

Ueber die Löslichkeitsverhältnisse befindet sich am Schlusse dieser Arbeit eine tabellarische Uebersicht.

Schmelzpunktbestimmung.

Diese wurde grösstentheils durch Erhitzen in Capillarröhren unter dem Drucke einer Quecksilbersäule im Luftbade ausgeführt. Mit Bezugnahme auf die von T. E. Thorpe angegebene Correctionsformel: $T = t + 0{,}000143\ n\ (t-t)$ berechnete ich den Schmelzpunkt des Quercitrin's im Mittel von 5 Bestimmungen zu 173,7° C.

Das geschmolzen gewesene Quercitrin, löst sich nach dem Erkalten wieder in siedendem Wasser klar auf, und giebt alle Reactionen der unzersetzten Substanz. Ein sehr bemerkenswerther Umstand waltet hierbei ob. Der Schmelzpunkt des wasserfreien, d. h. des bei 120° C. getrockneten Quercitrins liegt nämlich niedriger, als der des lufttrockenen. Man erwartet es sollte dieses umgekehrt sein. Ich fand den Schmelzpunkt des wasserfreien Quercitrins bei 168,7° C. (corr.)

Zwenger und Dronke[2]) fanden den Schmelzpunkt des Quercitrins ebenfalls bei 168° C. P. Herzig[3]) bei 173—176° C.

Diese Widersprüche lassen sich also in befriedigender Weise daraus erklären, dass theils wasserfreies, theils wasserhaltiges Präparat untersucht worden ist.

W. Stein[4]) fand den Schmelzpunkt des Quercitrins, im Oelbade bestimmt, bei 200° C.

Spaltung des Quercitrins durch verdünnte Säure.

Die Spaltungen wurden mittelst verdünnter Schwefelsäure ausgeführt. Und zwar so, dass das Quercitrin erst mit einer zur Auflösung genügender Menge Wassers übergossen, bis zur vollständigen Lösung erwärmt und dann concentrirte Schwefelsäure soviel zugesetzt wurde, dass die Flüssigkeit nicht mehr als 1 % davon enthielt.

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesell. VIII, pag. 998.
2) Ann. d. Chem. und Ph. 1861, pag. 267.
3) Berichte d. Wiener Acad. 92, pag. 1020.
4) Journ. f. pract. Chem. 85, pag. 356. 1862.

Im Erlenmeyerschen Kolben mit Rückflusskühler können dann über freiem Feuer Quantitäten von 0,2—0,5 Grm. des Quercitrins in einem Zeitraume von 20—45 Minuten vollständig gespalten werden.

Sobald die Spaltung beginnt, füllt sich die Flüssigkeit mit feinen gelben Nadeln des Quercetin's.

Letzteres besitzt eine viel intensivere gelbe Farbe als Quercitrin.

Ist die Spaltung zu Ende, so ist die anfänglich gelbe Flüssigkeit farblos geworden. Man lässt nun das Ganze kalt werden und filtrirt die feinen Krystalle des Quercetins, welche in Wasser fast unlöslich sind, ab. Dieselben werden mit Wasser solange abgespült, als noch eine weisse Trübung auf Zusatz von Chlorbaryum bemerkbar ist. Filter und Quercetin wurden darauf bei gelinder Temperatur getrocknet, das blättrig gewordene Quercetin vorsichtig vom Filter entfernt und dann bei 130° C. auf einem Uhrgläschen bis zum constanten Gewicht getrocknet und gewogen. Bei dieser Temperatur wird das Quercetin nach Liebermann und Hamburger wasserfrei erhalten. Das Filtrat und Waschwasser wurden verdünnt und mit Natronlauge neutralisirt. Das farblose Filtrat wird nach dem Neutralisiren mit Natronlauge mehr oder weniger gelblich.

Die im Filtrate befindliche Zuckermenge wurde mittelst Fehlingscher Lösung bestimmt und als Isodulcit berechnet. (Siehe später). Ausgegangen wurde vom wasserfreien Quercitrin bei der Berechnung der quantitativen Versuche. Ich erhielt aus:

Quercitrin in Grm.	Quercet. in Grm.	= %	u. Zucker in Grm.	= %
I. 0,457	0,3105	= 67,94	0,1801	= 39,40.
II. 0,415	0,2825	= 67,83	0,1632	= 39,32.
III. 0,265	0,1812	= 68,37	0,103	= 38,86.
IV. 0,3598	0,247	= 68,64	0,141	= 39,18.
V. 0,354	0,2435	= 68,78	0,139	= 39,23.
VI. 0,2186	0,1498	= 68,52	0,084	= 38,42.
VII. 0,2615	0,1808	= 69,13	0,1020	= 39,00.
VIII. 0,3200	0,2212	= 69,12	0,1239	= 38,72.
IX. 0,2569	0,1748	= 68,04	0,1018	= 39,62.
X. 0,2961	0,2046	= 69,09	0,1170	= 39,51.
XII. 0,2731	0,1854	= 67,88	0,1062	= 38,88.
XII. 0,4218	0,2873	= 68,11	0,1623	= 38,47.
XII. 0,2480	0,1698	= 68.46	0,0949	= 38,26.

Im Mittel: Quercetin 68,45% und Zucker 38,99%.

Diese Zahlen stimmen, so gut es sich bei einer solchen Bestimmung erwarten lässt, auf die Formel:

$$C^{21}H^{20}O^{11} + 2H^2O = C^6H^{14}O^6 + C^{15}H^{10}O^7.$$

Quercitrin — Isodulcit — Quercetin.

Die Formel verlangt: 67,41% Quercetin und 40,62% Zucker[1]).

1) Ich habe den Isodulcit in diesen und in den folgenden Bestimmungen mit der Formel $C^6H^{14}O^6$ angesetzt, verweise aber auf das auf pag. 23. Gesagte.

Rigaud[1]) fand für sein Quercitrin 44,35% Zucker und 61,44% Quercetin.

Hlasiwetz[2]) fand beim Spalten des Quercitrin's, welches er von Rochleder erhalten hatte, 27,87% Zucker.

In einer späteren Zuckerbestimmung[3]), ob in demselben Quercitrin ist fraglich, jedenfalls aber in einem nach der Methode von Rochleder dargestellten und bei 100° C. getrocknetem, fand er 25,0—25,2% und in geschmolzenem 25,6—25,8% Zucker.

Liebermann und Hamburger erhielten im Mittel aus Quercitrinen verschiedener Darstellung 61,21% Quercetin und 46,37% Zucker. Ihre Spaltungsformel lautet: $C^{36}H^{38}O^{20} + 3H^2O = 2(C^6H^{14}O^6) + C^{24}H^{16}O^{11}$.

P. Foerster[4]) fand im Quercitrin 60,45% Quercetin und 46,33% Zucker; und J. Herzig 63,62—64,03% Quercetin und 34,7—38,6% Zucker. Nach ihm verläuft die Spaltung nach der Gleichung: $C^{21}H^{22}O^{12} = C^{15}H^{10}O^7 + C^6H^{14}O^6$.

Diese Befunde, welche stark unter einander variiren, könnte man vielleicht durch die Annahme von Hlasiwetz[5]) erklären: „Dass es Quercitrine giebt, welche wechselnde Mengen von Zucker enthalten."

Bemerkenswerth ist, dass Liebermann und Hamburger bei Quercitrinen verschiedener Herkunft ein und dieselbe Zusammensetzung gefunden haben, während fast alle übrigen Forscher verschiedener Quercitrine verschiedene Resultate erlangt haben.

Quercetin.

Das Quercetin wird, wie Rigaud gezeigt hat, durch Kochen des Quercitrins mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure erhalten. War das Quercitrin rein, so bedarf es keiner weiteren Reinigung des Quercetins. Es genügt vollständig, wenn man die gelben, unter dem Microscop betrachtet, aus feinen Nadeln bestehenden Massen gründlich mit Wasser auf dem Filter auswäscht und trocknet.

Rein ist das Quercetin geruch- und geschmacklos. In verdünntem Alkohol gelöst, giebt es sowohl mit basischem als auch neutralem Bleioxyd rothe Niederschläge, welche in Essigsäure löslich sind.

In concentrirter Essigsäure löst sich das Quercetin mit Leichtigkeit beim Erwärmen auf, erkaltet, scheidet es sich wieder ab. Aeusserst verdünnte Kali- oder Natronlauge lösen das Quercetin sehr leicht, je nach der Concentration, mit gold- oder rothgelber Farbe auf. Ebenso wirkt auch Ammoniakflüssigkeit.

Auf Zusatz einer Säure wird unter Entfärbung das Quecetin wieder in voluminösen Flocken abgeschieden, welche eine Gallerte bilden. Mit Eisenchlorid wird eine Quercetinlösung grün gefärbt

1) Annal. d. Chemie 90. pag. 290.
2) Daselbst 112. pag. 96. 1859.
3) Chem. Centralbl. 1864. pag. 888.
4) Ber. d. deut. chem. Gesell. 15. 1. pag. 214. 1882.
5) Ann. d. Chem. 112 p. 96.

ohne einen Niederschlag zu geben. Beim Kochen bleibt die grüne Lösung unverändert. Wird zu einer alkoholischen Lösung salpetersaures Silberoxyd zugesetzt, so färbt sich dieselbe blutroth. Beim Erwärmen tritt eine Reduction des Silberoxydes ein. Salpetersäure löst das Quercetin anfangs mit grüner, dann mit rother Farbe auf. Fehling'sche Lösung wird beim Kochen vom Quercetin bedeutend stärker als vom Quercitrin reducirt. Wird zu Fehling'scher Lösung eine Quercetinlösung nur in geringer Menge zugesetzt, so färbt es dieselbe grün. Eine alkoholische Quercetinlösung polarisirt das Licht nicht.

Nach Rigaud besitzt das Quercetin den Charakter einer schwachen Säure.

Bestimmung des Krystallwassers beim Quercetin.

Liebermann und Hamburger hatten das Quercetin zu ihren Analysen bei 130°C. getrocknet, weil, wie sie angeben, die letzten Antheile des Krystallwassers erst bei dieser Temperatur verflüchtigt werden.

Mein Quercetin verlor bei 100°C., indem es grünlich wurde, all' sein Krystallwasser. Bei weiterem Erhitzen bis zu 130°C. konnte keine Gewichtsabnahme bemerkt werden.

Im Allgemeinen giebt das Quercetin also sein Krystallwasser leicht ab.

Bei 100°C. bis zum constanden Gewicht getrocknet verloren:

0,1473 Grm. Quercetin	0,015	H^2O	= 10,18 %		
0,0785 „ „	0,0082	„	= 10,40 %		
0,231 „ „	0,0241	„	= 10,40 %	Mittel	10,2 %
0,1612 „ „	0,0167	„	= 10,30 %		
0,2395 „ „	0,024	„	= 10,02 %		

Das Quercetin verliert somit 2 Molecüle Krystallwasser $C^{15}H^{10}O^7 + 2H^2O$. Berechnet 10,6 %. Gefunden 10,2 %.

J. Herzig[1]) fand in seinem Quercetin, welches er bei 130° C. getrocknet hatte, 9,30—9,51 % Wassergehalt.

Elementaranalysen des Quercetins.

I. 0,235 Grm. bei 100° C. getrockneten Quercetins gaben, im Sauerstoffstrome mit vorgelegtem Kupferoxyd verbrannt: 0,516 Grm. Kohlensäure und 0,076 Grm. Wasser.

II. 0,2187 Grm. Quercetin gaben: 0,4811 Grm. Kohlensäure und 0,068 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:	I.	II.	Mittel.
	C. 59,88	C. 59,99	C. 59,93.
	H. 3,59	H. 3,45	H. 3,52.
	O. 36,53	O. 36,56	O. 36,55.

Zu nahezu denselben Zahlen gelangten Liebermann und Hamburger; ebenso auch Herzig.

1) Wiener Academ. Ber. 89, pag. 347.

Liebermann u. Hamburger[1])	Herzig[2]) (bei 100° C. getrocknet).
C. 59,80—59,69	C. 59,46—59,96.
H. 3,61— 3,51	H. 3,31— 3,52.
O. 36,59—36,80	O. 37,23—36,52.

Liebermann hat für Quercetin die Formel $C^{24}H^{16}O^{11}$ (Mol. 480) aufgestellt.

Herzig hat, wie schon in einem früheren Capitel erwähnt worden ist, die Moleculargrösse des Quercetins nach einer neueren Methode bestimmt und dieselbe niedriger gefunden, als sie von Liebermann berechnet worden ist.

Herzig's Formel für das Quercetin ist daher: $C^{15}H^{10}O^{7}$ (Mol. 302).

Ich habe diese Moleculargrösse controllirt und recht naheliegende Zahlen erhalten.

Etwas weiter entfernt, von den eben angeführten Analysen liegen die Resultate Rigaud's[3]). Aus gut getrocknetem Quercetin bekam er aus 4 Bestimmungen im Mittel: C. 59,23, H. 4,13, O. 36,64. Rigaud berechnete 2 Formeln: $C^{24}H^{10}O^{11}$ und $C^{24}H^{9}O^{11}$ (C. = 6, O = 8).

Hlasiwetz und Pfaundler[4]) gelangten auf Grund mehrerer Analysen des Quercetins, sowie seiner Verbindungen mit Kali und Natron zu: C. 60,3, H. 3,7, O. 36,0. Formel: $C^{27}H^{18}O^{12}$.

Die Quercetine der verschiedenen Autoren besitzen fast alle dieselbe Zusammensetzung, obgleich die Analysen der Quercitrine um ein Bedeutendes von einander variiren.

Bestimmung der Moleculargrösse des Quercetins.

Aus denselben Gründen, welche ich bei der Bestimmung der Grösse des Quercitrin-Molecüls angegeben habe, konnten die Molecular-gewichtsbestimmungen des Quercetins auch nur nach der Erns Beckmann'schen Siedemethode ausgeführt werden.

Als Lösungsmittel dienten sowohl absoluter Alkohol, als auch Aceton.

Grm. Lösungsm.	Grm. Substanz.	Grm. Substanz auf 100 Grm. Lösungsm.	Beobachtete Erhöhung in Graden C.	Gefundenes Molecular-gewicht.	Berechnetes Molecular-gewicht.	Barometer-stand.
Alkohol 40,24	0,4475	1,112	0,05	270	302	748,5°
Aceton 41,70	0,5376	1,289	0,08	269	302	758,5°

1) Ber. d. deut. chem. Gesell. 12, 1, pag. 1178.
2) Wiener Acad. Ber. 92, pag. 1020.
3) Annal. d. Chem. u. Pharm. 90, pag. 289, 1854.
4) Chem. Centralbl. 1864, pag. 890.

Ein weiterer Zusatz von 0,754 Grm. (1,808 %) zur Lösung in Aceton bewirkte eine Erhöhung von 0,109° C. Daraus berechnet sich die Zahl 277.

Die gefundenen Zahlenwerthe wie 270, 269 und 277 kommen der von Herzig für das Quercetin berechneten Moleculargrösse ziemlich nahe. Auch die Elementaranalysen stimmen sehr gut für die Formel: $C^{15}H^{10}O^{7}$ (Mol. 302). Berechnet: C. 59,60, H. 3,31, O. 37,09. Gefunden: C. 59,93, H. 3,52, O. 36,55.

Die Moleculargewichtsbestimmungen, welche Herzig[1]) im Laboratorium Ostwald's nach der E. Beckmann'schen Methode ausführen liess, ergaben die Zahl 258. Als Lösungsmittel diente Alkohol.

Bestimmung des Schmelzpunktes beim Quercetin.

Der Schmelzpunkt des lufttrockenen Quercetins, unter denselben Bedingungen ermittelt, wie ich sie beim Bestimmen des Schmelzpunktes des Quercitrins angewendet, liegt bei 287° C. (corr). Es schwärzt sich gleichzeitig mit dem Schmelzen.

Wasserfreies Quercetin schmilzt bei 299° C. (corr). Es sind dieses die Mittel aus je 3 Versuchen.

Quercitrinzucker.

Da das Quercitrin sich in siedendem Wasser nur schwer löst, so konnten jedesmal nur kleine Quantitäten desselben, etwa 2,0—2,5 Grm., in Arbeit genommen werden. Die Spaltungen wurden, wie gesagt, mit 1 % Schwefelsäure über freiem Feuer im Erlenmeyer'schen Kolben mit Aufsteigerohr vollzogen.

Die Filtrate und Waschwässer vom Quercetin wurden gesondert aufgefangen und mit Baryumcarbonat bis zur neutralen Reaction behandelt. Das entstandene Baryumsulfat wurde abfiltrirt und anhaltend mit heissem Wasser nachgewaschen, denn es hält energisch den Zucker fest. Die Filtrate wurden darauf bei sehr gelinder Temperatur oder noch besser unter der Glocke einer Luftpumpe bis zur Consistenz eines dünnen Syrup's eingeengt.

Nimmt man das Concentriren im Dampfbade selbst bei möglichst niedriger Temperatur vor, so entwickelt die zu concentrirende Zuckerlösung, auch wenn man noch so vorsichtig ist, den Geruch nach Caramel.

Mitunter kommt es vor, dass die Flüssigkeit braun wird; in diesem Falle kann sie leicht durch Thierkohle entfärbt werden.

Die gesondert eingeengten dünnflüssigen Syrupe, werden nun vereinigt und an einem kühlen Orte bei Seite gestellt.

Nach wenigen Tagen schiessen schöne Krystalle an. Dieselben sind farblos und lösen sich leicht im warmen absoluten Alkohol. Beim Erkalten des Alkohols scheiden sich die Krystalle wieder aus.

---

1) Wiener Acad. Ber. 1891, p. 198.

Die Reinigung dieses Zuckers geschah durch blosses Umkrystallisiren aus siedendem absoluten Alkohol. Zwei bis drei mal genügten vollständig, um den Zucker in farblosen schön ausgebildeten Krystallen zu erhalten. Nach dem erstmaligen Umkrystallisiren hinterblieb auf dem Filter ein wenig einer grau-weissen gelatinösen Masse, welche geschmacklos war und beim Trocknen pulverförmig wurde.

Die Bestimmung der Krystallform dieses Zuckers wurde im hiesigen mineralogischen Kabinet durch den Assistenten desselben, Herrn Arndt, in liebenswürdigster Weise ausgeführt, wofür ich demselben an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Es erwies sich dabei, dass dieser Zucker hinsichtlich der krystallographischen Eigenschaften, mit dem von Liebermann und Hörmann[1]) aus dem Xanthorhamnin und dem von L. Berend[2]) aus dem Quercitrin gewonnenen Isodulcit vollständig identisch war.

„Die Krystalle sind kurz säulenförmig ausgebildet und gehören dem klinorhombischen System an. Spaltbar vollkommen parallel P. und k.; undeutlich parallel T. Combination $P = oP$. $T = \infty P$. $k = \infty P \infty$. $x = P \infty$. $m. = P$."

Ehe ich auf die characteristischen chemischen Eigenschaften meines Zuckers zu sprechen komme, will ich den mir zugänglich gewesenen Theil der Literatur desselben in Kürze vorausschicken.

Rigaud war, wie schon erwähnt, der Erste, welcher das Quercitrin in seine Componenten zerlegte.

Sein im Dampfbade bis zur Syrupconsistenz eingedicktes Spaltungsproduct war hellgelb gefärbt und erstarrte nach 5—6 Tagen, über Schwefelsäure gestellt, zu einer krystallisirten Masse. Der Syrup entwickelte beim Abdampfen den Geruch nach verbranntem Zucker. Die krystallisirte Substanz war hellgelb, schmeckte süsser als Traubenzucker, und reducirte alkalische Kupferlösung.

Ein Versuch auf sein Polarisationsvermögen, ausgeführt im Soleil'schen Saccharimeter ergab, wie Rigaud behauptet, ein negatives Resultat.

Nach Rigaud wurden 10 CC. Fehling'scher Lösung durch 0,0617 Grm. dieses Zuckers reducirt.

Hlasiwetz und Pfaundler[3]) erhielten bei der Darstellung des Quercetins einen Zucker, der so wenig mit dem von Rigaud beschriebenen Quercitrinzucker übereinstimmte, dass sie sich veranlasst sahen, ihn auf seine Zusammensetzung eingehender zu prüfen. Die Krystalle ihres Zuckes waren beinahe farblos und wurden durch Umkrystallisiren und Anwendung von Thierkohle vollständig farblos und durchsichtig erhalten. Dieser Zucker war nicht gährungsfähig und drehte die Polarisationsebene nach rechts. Durch Ein-

1) Annal d. Chem. und Pharm. 196, pag. 330.
2) Ebendaselbst.
3) Annal. d. Chem. u. Phar. 127, pag. 362.

tragung in ein Gemenge von Salpeter- und Schwefelsäure gelang es aus dem Zucker eine Nitroverbindung darzustellen von der Formel $C^6H^9(NO^2)^3O^5$.

Bei der Oxydation erhielten sie Spuren von Oxalsäure, als Hauptproduct aber eine der Zuckersäure ähnliche Säure.

Sie legten ihrem Zucker den Namen Isodulcit bei, „da derselbe isomer mit dem Mannit und dem Melampyrin oder Dulcit ist". Er unterscheidet sich von diesen durch den Schmelzpunkt, sein Rotationsvermögen, seine Löslichkeit in absolutem Alkohol etc.

C. Liebermann und O. Hörmann[1]) erhielten bei der Hydrolyse des Farbstoffs der Gelbbeeren (Rhamnus cathartica) einen Zucker, welchen sie als Rhamnodulcit bezeichneten.

Bei einer vergleichenden Untersuchung dieses Rhamnodulcits mit dem Isodulcit, den Hlasiwetz und Pfaundler aus dem Quercitrin erhalten hatten, stellte es sich heraus, dass beide Körper identisch sind.

Ausser in diesen beiden Glycosiden, ist der Isodulcit beim Spalten des Naringins von Dehn[2]) erhalten und genauer untersucht worden.

W. Will[3]) hat den Isodulcit als lösliches Spaltungsproduct des Hesperidins erhalten.

F. Fischer und J. Tafel[4]) widerlegen die Ansicht Hlasiwetz und Pfaundler's, dass der Isodulcit ein sechswerthiger Alkohol ist. „Durch sein Verhalten gegen Fehling'sche Lösung und Phenylhydrazin, gleicht er mehr den Aldehyd- resp. Ketonalkoholen. Als solcher wäre er von der Formel $C^6H^{12}O^5$ und könne sich mit Wasser in derselben Weise verbinden, wie das Chloral und die Mesoxalsäure.

Elementaranalysen des Quercitrinzuckers.

Der krystallisirte Zucker wurde fein verrieben und bis zum constanten Gewicht im Exsiccator getrocknet.

0,461 Grm. gaben beim Verbrennen 0,66575 Grm. Kohlensäure und 0,325 Grm. Wasser. In 100 Theilen: C. 39,38, H. 7,83, O. 52,79.

Diese Zahlen würden für die von Hlasiwetz und Pfaundler[5]) aufgestellten Formel $C^6H^{14}O^6$ stimmen. Diese verlangt: C. 39,56, H. 7,69, O. 52,75.

Bei 100° C. getrocknet, verliert dieser Zucker fast 10% Wasser. Etwas über 100° C. erhitzt, bräunt sich die geschmolzene Masse.

---

1) Annal. d. Chem. u. Phar. 196, pag. 299, 1879.
2) Ber. d. deut. chem. Gesell. 18, pag. 1316, 1885.
3) Daselbst 20, pag. 1188, 1887.
4) Ber. d. deut. chem. Gesell. 20, pag. 1091, 1887.
5) Annal. d. Chem. u. Pharm. 127, pag. 362, 1863.

I. 0,64 Grm. bei 100° C. getrockneten Zuckers verloren 0,0645 Grm. Wasser = 10,07%.
II. 0,72475 Grm. verloren 0,07225 Grm. Wasser = 9,96%.
III. 0,82625 Grm. verloren 0,08225 Grm. Wasser = 9,95%.
Im Mittel: 9,90%.

Dieser Procentsatz an Wasser stimmt auf ein Molecül. Zur Controlle wurde eine Elementaranalyse mit wasserfreier Substanz gemacht.

0,5755 Grm. bei 100° C. getrockneten Zuckers gaben beim Verbrennen 0,9165 Grm. Kohlensäure und 0,383 Grm. Wasser. Das macht in Procenten: C. 43,43, H. 7,56, O. 49,01.

Daraus berechnet sich eine Formel, welche 1 Mol. H^2O weniger enthält als die der lufttrockenen Substanz.

Dieselbe wäre: $C^6H^{12}O^5$. Berechnet: C. 43,90, H. 7,32, O 48,78.

$\overbrace{C^6H^{12}O^5 + H^2O.}$ Ber. 9,89% Aq. — $\overbrace{\text{Gefunden:}}$ 9,99%.

Ueber die Eigenschaften des Quercitrinzuckers.

Der Zucker zeigt manche, den Kohlehydraten zukommenden Eigenschaften.

Er reducirt in alkalischer Lösung Kupfer- und Wismuthoxyd.

Er besitzt die Eigenschaft, mit salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natron, beim Erwärmen auf dem Wasserbade, nach kurzer Zeit einen gelben, aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag zu geben.

Mit Alkalien färbt er sich gelb.

Er dreht in wässriger Lösung die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts.

Mit Hefe konnte keine Gährung beobachtet werden.

Mit Benzoylchlorid und Natronlauge giebt er einen Ester, dessen Schmelzpunkt bei 54° C. liegt.

Thymol und Schwefelsäure rufen, zu einer Lösung des Zucker's zugesetzt, eine rothe Färbung hervor.

α Naphtol und Schwefelsäure geben eine violette Färbung.

Picrinsäure und Natronlauge färben die Lösung des Zucker's roth.

Schmelzpunktbestimmung.

Den Schmelzpunkt bestimmte ich im Luftbade in der schon früher beim Quercitrin angegebenen Weise in einem capillaren Röhrchen, welches offen war mit einer über dem Zucker befindlichen kleinen Quecksilbersäule.

Die Substanz hatte ich vorher bei 40—50° C. getrocknet. Ich fand im Mittel aus 6 Bestimmungen den Schmelzpunkt zu 90,2° C. (corr.).

L. Berend fand denselben bei 93—94°C., und Hlasiwetz und Pfaundler bei 105—110°C. liegend.

Der Schmelzpunkt des Rhamnodulcits liegt nach Liebermann und Hörmann bei 92—93°C.

Die Verschiedenheiten in dieser Bestimmung werden wohl von den angewandten Methoden herrühren, andererseits aber auch von dem schnelleren oder langsameren Erhitzen der Bäder abhängen. Denn Liebermann und Hörmann machten die Beobachtung, dass ihr Zucker, wenn er längere Zeit im Trockenschranke bei einer Temperatur von 70°C. gestanden hatte, zu schmelzen anfing. Wurde schnell erhitzt, so konnte die Temperatur von 105°C. erreicht werden, ehe der Zucker schmolz.

Den Wirkungswerth für Fehling'sche Lösung prüfte ich nach der von Soxhlet angegebenen Methode.

Ich fand dabei, dass von einer Lösung, welche 0,82625 Grm. der krystallisirten und im Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz zu 86,2385 Grm. Wasser gelöst enthielt, 5,5 C.C. (entsprechend 0,0526 Grm. des Zuckers) 10 C.C. Fehling'scher Lösung (welche ihrerseits 0,05 Grm Traubenzucker entsprechen), reducirt werden.

Hlasiwetz und Pfaundler fanden, dass 10 C.C. Fehling'scher Lösung durch 0,05288 Grm. ihres Zuckers reducirt wurden.

L. Berend fand, dass für dieselbe Quantität Fehling'scher Lösung 0,0525 Grm. seines Zuckers nöthig waren.

Verhalten gegen polarisirtes Licht.

Der Quercitrinzucker dreht wie gesagt die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nach rechts.

Meine Beobachtungen wurden im Jellet-Cornuschen Apparate ausgeführt. Als Lösungsmittel diente Wasser. Im Arbeitsraume war eine Temperatur von 17° C. Die Lösung befand sich in einer 1 Decimeter langen Röhre. Die Ablesungen wurden in Zwischenräumen von 24 Stunden und mehr, gemacht. Das Rohr mit der Zuckerlösung wurde in demselben Raume, vor Licht geschützt, aufbewahrt. Die Lösung war 10% und das spec. Gew. derselben betrug 1,0262.

Beim Stehen der Lösung nahm die Drehkraft während einiger Tage etwas zu. Als Mittel aus je 15 Ablesungen wurde beobachtet:

Am	1.	Tage	+ 0,683°	Am	8.	Tage	+ 0,886°
„	2.	„	+ 0,816°	„	9.	„	+ 0,770°
„	3.	„	+ 0,900°	„	10.	„	+ 0,771°
„	4.	„	+	„	11.	„	+ 0,745°
„	5.	„	+ 1,013°	„	12.	„	+ 0,887°
„	6.	„	+	„	13.	„	+
„	7.	„	+	„	14.	„	+ 0,921°

Die specifische Drehung bei homogenem Natronlicht wurde nach der Formel (a) $D = \frac{100\ a}{l.\ p.\ d.}$ berechnet. In dieser Formel bedeuten:

a. = der beobachtete Drehungswinkel in Kreisgraden und Decimalen derselben.
l. = die Länge der angewandten Flüssigkeitssäule in Decimetern.
p. = die Zahl der Gramme activer Substanz in 100 Grm. Lösungsmittel.
d. = die Dichte der activen Flüssigkeit. Führt man in die Formel die wirklichen Zahlenwerthe ein, so ergibt sich die specifische Drehung

am	1.	Tage	=	+	7,40°	am	8.	Tage	=	+ 9,59°
„	2.	„	„	„	8,83°	„	9.	„	„	„ 8,33°
„	3.	„	„	„	9,74°	„	10.	„	„	„ 8,34°
„	4.	„	„	„		„	11.	„	„	„ 8,06°
„	5.	„	„	„	10,96°	„	12.	„	„	„ 9,60°
„	6.	„	„	„		„	13.	„	„	„
„	7.	„	„	„		„	14.	„	„	„ 9,97°

Wie aus diesen Daten ersichtlich ist, besitzt dieser Zucker, obgleich in schwachem Maasse, die seltene Erscheinung der Halbrotation.

Phenylhydrazinverb. des Zuckers.

Diese Verbindung stellte ich mir dar nach einer Methode, wie sie E. Fischer und J. Tafel[1]) angegeben.

Nach diesen beiden Forschern „besitzt das bei 100° C. getrocknete Präparat die Zusammensetzung $C^6H^{10}O^3$ $(N^2H\ C^6H^5)^2$. Beim raschen Erhitzen schmilzt es bei 180° C. In Alkohol und Aceton ist es leicht, in heissem Wasser und Aether schwer löslich. In heissem Benzol löst sich diese Verbindung ziemlich schwer und krystallisirt beim Erkalten sofort in sternförmig vereinigten Nadeln. Sie reducirt Fehling'sche Lösung beim Kochen und liefert beim Erwärmen mit conc. Salzsäure Phenylhydrazin. Nach diesen Resultaten ist der Isodulcit aus der Reihe der sechswerthigen Alkohole zu streichen."

Ich fand den Schmelzpunkt dieser Verbindung als Mittel aus 4 Bestimmungen bei 177,3° C. (corr). Nach Raymann[2]) liegt derselbe bei 171° C.

II. Sophorin.

Literatur.

Im Interesse der Gelbfärberei unternahm Prof. W. Stein[3]) in Dresden 1853 eine genaue Untersuchung der sogenannten

1) Ber. d. deut. chem. Gesellsch. 20, pag. 1091.
2) Bull. de la Soc. chim. (2) 47, pag 669.
3) Journal f. pract. Chem. 58, pag. 399.

chinesischen Gelbbeeren. Diese Bezeichnung ist nicht gerade glücklich gewählt für die Droge. Es sind nämlich die sogenannten chinesischen Gelbbeeren die Blüthenknospen der Sophora japonica, einer Zierpflanze aus der Familie der Papilionaceen.

W. Stein hatte zu seinen Untersuchungen nicht reine Blüthenknospen, sondern Mischungen derselben mit holzigen Theilen, Bruchstücken von der Rinde entblösster Stengel und Blüthenstiele genommen.

Stein extrahirte dieses Material, oder vielmehr einen Theil desselben mit Aether von gewöhnlicher Temperatur. Er erhielt dabei Chlorophyll, ein leicht verseifbares Fett, einen Riechstoff, einen bitteren Extractivstoff und den gelben Farbstoff.

Einen anderen Theil extrahirte er mit 96% Alkohol und bekam 25% einer Masse, welche hauptsächlich aus Farbstoff bestand.

Die wässerige Abkochung lieferte eine dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit, welche den gelben Farbstoff beim Erkalten in grünlich gelben Flocken abschied. In den holzigen Theilen fand er ebenfalls den gelben Farbstoff in nicht geringer Menge.

Um nun diesen Farbstoff rein zu erhalten, zog er das Material wiederholt mit 80% Alkohol aus. Der Alkohol wurde abdestillirt und der Rückstand erstarrte zu einem Brei.

Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wurde der gelbe Farbstoff von den ihn begleitenden fremden Körpern befreit.

Der Körper wurde als eine blassgelbe, mit einem Stich ins Grüne versehene, geruch- und geschmacklose Masse erhalten. In einer späteren Arbeit, wird er als reingelb, ohne jegliche Beimischung von Grün beschrieben. Die fremden begleitenden Körper wurden durch Bleioxydhydrat entfernt.

Durch mehrere Analysen, welche Stein mit seinem Farbstoff ausgeführt hatte, kam er zu der Ueberzeugung, dass dieser identisch ist mit der von Weiss im Kraute der Ruta graveolens entdeckten und von Bornträger näher untersuchten Rutinsäure.

Letztere Bezeichnung schien ihm aber für seinen Farbstoff nicht zutreffend zu sein.

Da er glaubt denselben in vielen anderen Pflanzen ebenfalls beobachtet zu haben, so kam es ihm darauf an, einen Namen zu finden, der sich nicht blos auf ein einzelnes Vorkommen dieses Körpers bezieht.

Er bezeichnete deshalb seinen Farbstoff mit „Pflanzengelb, Phytomelin oder Melin."

Im Jahre 1862 setzte Stein seine Arbeiten über das Melin fort. Er vergleicht dasselbe mit dem Quercitrin aus der Quercitronrinde.

Durch eine Reihe vergleichender Analysen gelangte er zu dem Schlusse, dass Melin und Quercitrin wesentlich verschieden sind. Seine Resultate werde ich den meinigen in einem späteren Capitel gegenüberstellen.

P. Foerster[1]), welcher die Rutinsäure aus Ruta graveolens, das Quercitrin und den gelben Farbstoff der Sophora japonica einer vergleichenden Untersuchung unterworfen hatte, legte dem letzteren den Namen „Sophorin“ und seinem in Wasser unlöslichen Spaltungsproducte, welches Stein Meletin nannte, die Bezeichnung „Sophoretin“ bei. Diese von Foerster empfohlenen Namen werde ich in meiner Arbeit beibehalten.

Foerster stellte sich das Sophorin in einer Weise dar, wie sie Rochleder und Hlasiwetz[2]) behufs Gewinnung der Rutinsäure aus Capern angewandt haben.

Diese Methode werde ich ausführlicher bei der Darstellung des Farbstoffes aus den Capern beschreiben.

Foerster's Arbeiten führen ebenfalls zu dem Resultat, dass Sophorin und Quercitrin nicht indentisch sind.

Eigene Versuche über Darstellung und Eigenschaften des Sophorins.

Die Blüthenknospen der Sophora japonica, chinesisch Hwai-Hwa, japanesisch Yenju-no-hana genannt, waren mir durch die St. Petersb. Handelsgesellschaft zugegangen.

Dieselben waren sehr rein, ohne irgend welche Beimischungen von Holz und Stengeln der Pflanze. Die Blüthenknospen besassen einen eigenthümlichen Geruch.

Um das Sophorin zu gewinnen, verfuhr ich mit einem Theile meines Material's nach der Methode von Stein, indem ich mit Alkohol auskochte.

Aus einem anderen Theile machte ich Auszüge mit siedendem Wasser über freiem Feuer.

Wurden die Blüthenknospen mit Alkohol von 96% zwei bis dreimal nacheinander ausgekocht und die Filtrate vereinigt, so erstarrte das Ganze zu einem körnigen Brei.

Die gelben körnig krystallinischen Massen sind stark verunreinigt mit grünen und braunen fettartigen Körpern. Der Alkohol wurde nach Möglichkeit abgepresst und abdestillirt. Der Rückstand mit Aether ausgekocht und mehrere mal aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

Ebenso gut und billiger gelangt man zu dem Sophorin, wenn man die Blüthenknospen einfach mit dem 4fachen Volumen destillirten Wassers übergiesst und dasselbe etwa eine halbe Stunde über freiem Feuer im Sieden erhält. Noch heiss wird das Decoct durch Leinwand colirt und nur gelinde, am besten mit den Händen, aus-

1) Berl. Ber. 15. 1. pag. 214. 1882.
2) Annal. d. Chem. und Ph. 52. pag. 197.

gepresst. Gleich nach dem Erhalten scheidet sich das Sophorin, der Hauptmenge nach in sehr voluminösen Flocken ab, welche das ganze Gefäss erfüllen und bis an die Oberfläche gelangen.

Die zweite und dritte Abkochung hinterlässt selbstredend weniger von dem Farbstoff, immerhin aber soviel, dass es sich lohnt sie vorzunehmen.

Die abgeschiedenen gelben Massen werden nun, da sie die Poren des Filters verstopfen, auf Leinwand-Colatorien gesammelt und leise abgedrückt. Es ist sehr zweckmässig, diese noch feuchten Massen direct auf poröse Thonplatten zu legen, welche die noch sehr reichlich anhaftende Mutterlauge binnen kurzer Zeit absaugen, so dass das Sophorin schnell trocken erhalten werden kann. Die Krystalle sind noch stark verunreinigt und namentlich ist es ein grüner Stoff, der nur schwierig durch 5—6 maliges Umkrystallisiren entfernt werden kann.

Gereinigt und getrocknet ist das Sophorin von hellgelber Farbe, bedeutend heller wie Quercitrin. In wässeriger Lösung ist dieses weniger auffallend.

Im Allgemeinen theilt es die Reactionen des Quercitrin's mit einigen nur sehr geringen Abweichungen. So bilden sich z. B. beim Kochen der grüngefärbten Lösung des Sophorin's mit Eisenchlorid keine Flocken. Die Flüssigkeit wird rothbraun. Kali- und Natronlauge färben die Lösungen des Sophorin's rothgelb. Ammoniak färbt gelb. Basisch essigsaures Bleioxyd fällt die Lösungen des Sophorin's röthlichgelb.

Neutrales essigsaures Bleioxyd fällt vollständiger beim Erwärmen. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Molybdaensaures Ammon färbt die Lösung des Sophorin's rothgelb.

Das Sophorin ist in trockenem und auch in gelöstem Zustande geruch- und geschmacklos.

Unter dem Microscop betrachtet, bilden die Sophorinkrystalle Büschel von feinen Nadeln.

Eine alkoholische Lösung des Sophorins polarisirt das Licht nicht. Einige Zeit im Exsiccator, auch im diffusen Lichte aufbewahrt, verliert das Sophorin seine gelbe Farbe, indem es missfarben wird.

Die Ausbeute an reiner Substanz betrug ca. 7% der angewandten Droge.

Elementaranalysen des Sophorin's.

Zur Verbrennung wurde das Sophorin bei 110° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet.

I. 0,237 Grm. Sophorin gaben, im Sauerstoffstrome mit vorgelegtem Kupferoxyd verbrannt: 0,453 Grm. Kohlensäure und 0,1145 Grm. Wasser.

II. 0,2855 Grm. Sophorin gaben: 0,543 Grm. Kohlensäure und 0,1355 Grm. Wasser.

III. 0,2085 Grm. Sophorin gaben: 0,4025 Grm. Kohlensäure und 0,103 Grm. Wasser.
IV. 0,1965 Grm. Sophorin gaben: 0,3787 Grm. Kohlensäure und 0,0955 Grm. Wasser.
V. 0,303 Grm. Sophorin gaben: 0,5755 Grm. Kohlensäure und 0,1355 Grm. Wasser.
VI. 0,519 Grm. Sophorin gaben: 0,9975 Grm. Kohlensäure und 0,2425 Grm. Wasser.
VII. 0,4075 Grm. Sophorin gaben: 0,7815 Grm. Kohlensäure und 0,191 Grm. Wasser.
VIII. 0,4375 Grm. Sophorin gaben: 0,8445 Grm. Kohlensäure und 0,206 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

I.	II.	III.	IV.
C 52,13	C 51,87	C 52,65	C 52,56
H 5,37	H 5,27	H 5,48	H 5,40
O 42,50	O 42,86	O 41,87	O 42,04
100,00	100,00	100,00	100,00

V.	VI.	VII.	VIII.
C 51,80	C 52,41	C 52,30	C 52,64
H 4,96	H 5,19	H 5,20	H 5,23
O 43,24	O 42,40	O 42,50	O 42,13
100,00	100,00	100,00	100,00

Formel $C^{27}H^{30}O^{16}$ Ber.:	Gef.:
C 53,11	C 52,29
H 4,92	H 5,56
O 41,97	O 42,45
100,00	100,00

W. Stein[1]) fand in seinem, aus Wasser krystallisirten Farbstoff: C 50,669—56,945. H 5,516—5,592 und gab demselben die Formel $C^{12}H^{8}O^{8}$ (C = 6, O = 8).

In einem aus Essigsäure krystallisirten Farbstoff fand er: C 53,696, H 4,903, Formel $C^{12}H^{7}O^{7}$ (C = 6, O = 8).

Eine zweite Darstellung, bei welcher sich Stein[2]), um das „Melin" zu reinigen, des Bleioxydhydrates bei Kochhitze bediente, ergab die Zusammensetzung des Melins im Mittel aus 3 Analysen: C 50,06, H 5,65, O 44,39.

Leider ist aus W. Stein's Arbeiten nicht zu ersehen, bei welcher Temperatur er den Farbstoff, welchen er zu den Elementaranalysen angewandt, getrocknet hatte.

Stellen wir nun die von mir gemachten Elementaranalysen des Quercitrins denen des Sophorins gegenüber, so zeigt der erste Blick, dass beide Körper hinsichtlich ihrer Zusammensetzung stark differiren.

Mittel des Quercitrins.	Mittel des Sophorins.
C 56,12	C 52,29
H 4,58	H 5,26
O 39,30	O 42,45
100,00	100,00

1) Journal f. pract. Chemie 58, pag. 406, 1853.
2) Journal f. pract. Chemie 85, pag. 358, 1852.

Krystallwassergehalt des Sophorin's.

Das Sophorin verliert bei 110° C. sein Krystallwasser. Beim Erhitzen bis auf 120—125° konnte kein weiterer Wasserverlust bemerkt werden.

Bei 100° C. getrocknet, wird das Sophorin graugrün. Bei 110° C. erhält es seine Farbe wieder.

Wasserverlust bei 100° C.

I. 0,375 Grm. Sophorin gaben: 0,0145 Grm. Wasser ab = 3,86 %
II. 0,2703 „ „ „ 0,015 „ „ „ = 4,20 %
III. 0,3528 „ „ „ 0,0145 „ „ „ = 4,10 %
Mittel: 4,05 %.

Wasserverlust bei 110° C.

I. 0,375 Grm. Sophorin gaben: 0,023 Grm. Wasser ab = 6,2 %
II. 0,1415 „ „ „ 0,0082 „ „ „ = 5,8 %
III. 0,2703 „ „ „ 0,0165 „ „ „ = 6,1 %
IV. 0,3528 „ „ „ 0,0215 „ „ „ = 6,02 %
Mittel: 6,02 %.

Dieser Procentgehalt stimmt für 2 Moleküle Krystallwasser $C^{27}H^{30}O^{16} + 2H^2O$.

Berechnet 5,57 %, gefunden 6,02 %.

W. Stein fand bei 100° C. = 6,63 % Wasser.

Bestimmung der Moleculargrösse des Sophorin's.

Eine Bestimmung der Moleculargrösse des Sophorin's ist bis hierzu nicht ausgeführt worden. Diese geschah unter denselben Bedingungen, wie beim Quercitrin.

Lösungsmittel im Grammen.	Substanz in Grammen.	In Procenten.	Beobachtete Erhöhung in Gr. C.	Gefundenes Molekulargewicht.	Barometerstand.
Alcohol 43,7425	1,220	2,788	0,05	678	748°
„ 45,0935	0,866	1,92	0,04	583	746°
„ 49,1915	0,6165	1,253	0,025	609	742,5°
Aceton 39,23	0,3	0,764	0,023	554	756°

Die entsprechende Formel wäre $C^{27}H^{30}O^{16}$, Mol. 610.

Schmelzpunktbestimmung.

Den Schmelzpunkt bestimmte ich in derselben Weise, wie ich es für Quercitrin angegeben.

Das Resultat war, dass das lufttrockene Sophorin bei 166° C. (corr.) schmolz.

Den Schmelzpunkt des wasserfreien, also bei 110° C. getrockneten Sophorin's fand ich bei 177° C. (corr.).

W. Stein[1]) fand den Schmelzpunkt seines Melins (im Oelbade) bei 180° C. Beim Erhitzen im Schwefelsäurebade beobachtete er ihn bei 120° C. (?)

Spaltung des Sophorin's durch verdünnte Säure.

Das Sophorin spaltet sich ausserordentlich leicht mit verdünnter Schwefelsäure.

Nachdem sich das Sophorin in dem schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst hat, genügt es 1/4 Stunde zu erhitzen, um alles Sophorin in Sophoretin und Zucker zu zerlegen. Versuche haben bestätigt, dass zu langes Kochen der zu spaltenden gelösten Substanz eine Secundärzersetzung des Sophoretins zur Folge hat. Letzteres wird nämlich braunroth. Diese Erscheinung habe ich bei allen meinen Glycosiden beobachtet.

W. Stein nennt dieses Zersetzungsproduct „Melulmin". Ausserdem will er die Bildung von Ameisensäure und Kohlensäure beobachtet haben. Er zeigt ferner, dass die Ameisensäure das Sophorin spaltet.

In zugeschmolzenen Röhren erreichte er Spaltungen des Sophorins mit Ameisensäure ebensogut wie mit Schwefelsäure.

Essigsäure bringt nach ihm nur eine partielle Spaltung hervor.

Meine Spaltungen mit verdünnter Schwefelsäure im Erlenmeyer'schen Kolben mit Rückflusskühler gaben folgende Resultate:

	Sophorin	gab Zucker	= %	und Sophoretrin	= %
I.	0,507	„ 0,2945	= 58,08	„ 0,2524	= 49,78
II.	0,245	„ 0,1421	= 58,00	„ 0,1221	= 49,83
III.	0,300	„ 0,1720	= 57,33	„ 0,1479	= 49,30
IV.	0,2826	„ 0,1599	= 56,58	„ 0,1400	= 49,54
V.	0,291	„ 0,1652	= 56,77	„ 0,1435	= 49,31
VI.	0,402	„ 0,2259	= 56,19	„ 0,1990	= 49,50

Mittel: Zucker 57,16 % und Sophoretin 49,54 %.

Der Zucker wurde mittelst Fehling'scher Lösung bestimmt, unter Zugrundelegung des Reductionsvermögens für Isodulcit (siehe später). Das Sophoretin wurde durch Wägung bestimmt, nach vorhergegangenem Trocknen bei 100° C. Ausgegangen wurde bei der Procentberechnung vom wasserfreien Sophorin.

W. Stein hatte eine Spaltung des Sophorins in alkoholischer Lösung mit Salzsäure vorgenommen. Er bekam 58,80 % Sophoretin. Bei Spaltungen, welche in wässeriger Lösung mit Schwefelsäure ausgeführt wurden, erhielt er 53,3 bis 78,8 % Sophoretin.

In einer späteren Arbeit, vollzog er die Spaltungen in zugeschmolzenen Röhren, bei einer Temperatur von 100 bis 110° C. Dauer der Einwirkung: 5—24 Stunden.

Sophoretin erhielt er im Mittel aus 11 Versuchen 47,5 % und Zucker im Mittel aus 8 Versuchen 45,9 %. Den Zucker be-

1) Journ. f. pr. Chemie 85, pag. 356.

stimmte er durch Wägung als braunen amorphen Körper, so wie er beim Verdunsten des Filtrates im Vacuum oder bei 100° C. hinterblieb.

P. Foerster fand beim Spalten des Sophorins mit verdünnter Schwefelsäure: 57,56 % Isodulcit und 46,84 % Sophoretin.

Da der Syrup, welcher nach dem Auskrystallisiren des Isodulcits, leitet, mit Hefe versetzt, gährt (conf. pag. 36), so nehme ich das Auftreten von Glycose bei der Spaltung an.

$C^{27}H^{30}O^{16} + 3H^2O = C^6H^{14}O^6 + C^6H^{12}O^6 + C^{15}H^{10}O^7$

Sophorin. Isodulcit. Glycose. Sophoretin.

Diese Formel verlangt 59,34 % Zucker als Isodulcit berechnet und 49,50 % Sophoretin.

Der thatsächlich zu niedrig gefundene Zuckergehalt lässt sich vielleicht aus dem Vorhandensein der beiden ungleich reducirend wirkenden Zuckerarten erklären.

Sophoretin.

Das Sophoretin, nach Stein „Meletin" genannt, krystallisirt in feinen Nadeln. Es ist schön gelb, ebenso wie das Quercetin geruch- und geschmacklos. Die alkohol. Lösung des Sophoretins wird von basisch essigsaurem Bleioxyd vollständiger und mit mehr intensiv ziegelrother Farbe gefällt als von neutralem. In verdünnter Essigsäure sind diese Niederschläge leicht löslich; die Lösung trübt sich jedoch nach kurzer Zeit und es scheiden sich flockige Krystallisationen ab. In concentrirter Essigsäure löst sich das Sophoretin beim Erwärmen, erkaltet, scheidet es sich wieder ab. Gegen Kali-, Natronlauge und Ammoniak verhält sich das Sophoretin ebenso wie das Quercetin. Die alkoholische Lösung des Sophoretins wird, ebenso wie die des Quercetins, durch Zusatz von Säuren gefällt. Eine alkoholische Lösung des Sophoretins wirkt indifferent auf polarisirtes Licht. Eisenchlorid giebt eine grüne Färbung und molybdänsaures Ammon eine rothgelbe.

Silbernitrat wird in der Kälte grün gefärbt und beim Kochen stärker reducirt als vom Sophorin. Salpetersäure löst das Sophoretin mit rother Farbe auf. Im Wesentlichen stimmen die Reactionen des Sophoretins mit denen des Quercetins überein.

Nach Stein schmecken die Lösungen des Sophoretins stark bitter wie Chinin. Ich habe eine alkoholische Lösung nur schwach bitter, das trockene Präparat aber geschmacklos gefunden.

Elementaranalysen des Sophoretin's.

Zu den Verbrennungen wurde die Substanz bei 100° C. getrocknet.

I. 0,24225 Grm. Sophoretin gaben: 0,5275 Grm. Kohlensäure und 0,085 Grm. Wasser.

II. 0,2825 Grm. Sophoretin gaben: 0,612 Grm. Kohlensäure und 0,0925 Grm. Wasser.

III. 0,351 Grm. Sophoretin gaben: 0,7675 Grm. Kohlensäure und 0,126 Grm. Wasser.

IV. 0.327 Grm. Sophoretin gaben: 0,7145 Grm. Kohlensäure und 0,1195 Grm. Wasser.

V. 0,419 Grm. Sophoretin gaben: 0,914 Grm. Kohlensäure und 0,141 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

I.	C. 59,39	II.	C. 59,08	III.	C. 59,63.
	H. 3,89		H. 3,64		H. 3,98.
	O. 36,72		O. 37,28		O. 36,39.
	100,00		100,00		100,00.
					Mittel:
IV.	C. 59,59	V.	C. 59,49	VI.	C. 59,43.
	H. 4,06		H. 3,73		H. 3,86.
	O. 36,35		O. 36,78		O. 36,71.
	100,00		100,00		100,00.

In meiner Spaltungsformel habe ich für das Sophoretin die Formel des Quercetins angenommen.

Obgleich nun die gefundenen Zahlen für die Formel des Quercetins nicht ganz gut zutreffend sind, so sehe ich mich doch veranlasst, vorläufig dieselbe für das Sophoretin beizubehalten.

Die Formel des Quercetins $C^{15}H^{10}O^7$ verlangt C. 59,60, H. 3,37.

Der zu hoch gefundene Wasserstoffgehalt ist der ungewöhnlichen Hygroskopicität des Sophoretins zuzuschreiben.

W. Stein fand für das Sophoretin: C. 59,80 bis 60,39, H. 3,83—4,22%.

F. Förster, welcher zum Zweck der Indentificirung des Quercetins und des Sophoretins verschiedene Derivate beider Körper einer vergleichenden Untersuchung unterwarf, fand, dass dieselben allerdings ähnlich, aber nicht identisch sind.

Bestimmung des Krystallwassers beim Sophoretin.

Sophoretin, welches 3 Monate im Exsiccator über Schwefelsäure und Aetzkalk gestanden hatte, verlor, bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet, all' sein Krystallwasser. Bei weiterem Erhitzen konnte keine Gewichtsabnahme constatirt werden.

Es verloren somit:

I. 0,2043 Grm. Sophoretin 0,021 Grm. Wasser = 10,20 %.
II. 0,0743 Grm. Sophoretin 0,0075 Grm. Wasser = 10,09 %.
III. 0,2135 Grm. Sophoretin 0,0215 Grm. Wasser = 10,0 %.
IV. 0,2135 Grm. Sophoretin 0,11 Grm. Wasser = 9,94 %.
V. 0,6255 Grm. Sophoretin 0,0615 Grm. Wasser = 9,83 %.

Mittel: 10,01 %.

Das Sophoretin krystallisirt also mit 2 Mol. Krystallwasser.

$C^{15}H^{10}O^7 + 2H^2O$.	Gefunden:
Ber. 10,65 %	10,01 %.

Der Schmelzpunkt des lufttrockenen Sophoretins, im Luftbade bestimmt, liegt bei 293° C. (corr.), Mittel aus 3 Bestimmungen. Es schwärzt sich beim Schmelzen.

Der Schmelzpunkt des wasserfreien Sophoretins liegt bei 298° C. (corr.) Mittel aus 3 Bestimmungen. Es tritt eine Schwärzung ein.

Bestimmung der Moleculargrösse des Sophoretins.

Die Moleculargewichtsbestimmung des Sophoretins ergab für dasselbe die Moleculargrösse des Quercetins.

Lösungsmittel in Grammen.	Substanz in Grammen.	In Procenten.	Beobachtete Erhöhung in Grm. C.	Gefundenes Molecular-gewicht	Barometer-stand.
Alkohol 48,8195	0,614	1,257	0,057	268	742°
Aceton 41,8	0,5865	1,403	0,07	334	756,5°

Ein weiterer Zusatz von 0,819 Grm. der Substanz (1,959 %) bewirkte eine Erhöhung von 0,095° C. Mol. gefunden 344. Die gefundenen Zahlen 268, 334 und 344 liegen nicht allzu weit von der berechneten 302.

Sophorinzucker.

Diesen Zucker erhielt ich nach demselben Verfahren, wie ich es beim Darstellen und Reinigen des Quercitrinzuckers angewandt hatte. Ich bekam ihn nicht so schnell und leicht wie den aus dem Quercitrin rein. Auch konnte ich nicht die ganze Quantität in Krystallen erlangen. Ein beträchtlicher Theil blieb unkrystallisirt in Form eines Syrup's zurück. Nach längerem Stehen wurde der Syrup braun. Die mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirte Masse war farblos und bestand aus schön ausgebildeten Krystallen; dieselben waren rhombisch, $\infty \bar{P} \infty$. $\infty P \infty$. oP. $P \infty$. Dünntafelig nach $\infty \bar{P} \infty$; Optische Axenebene = oP.; Starke Doppelbrechung. Die dünnen länglichen Blättchen sind parallel $\infty \bar{P} \infty$ oder unter geringer Neigung, entweder zu dickeren Tafeln oder, bei grösserer Divergenz zu fächerförmigen Aggregaten vereinigt; diese wie jene bilden wiederum rosettenförmige Gruppen.

Elementaranalyse.

d. Sophorinzuckers.

0,3077 Grm. krystallin. Zuckers, welcher im Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrocknet war, gab beim Verbrennen im Sauerstoffstrome 0,448 Grm. Kohlensäure und 0,216 Grm. Wasser. Das macht in Procenten: C. 39, 70. H. 7, 79. Ber. C. 39, 56. H. 7, 69.

Formel: $C^6H^{14}O^6$.

Bei 100° C. getrocknet, verliert der Zucker 1. Mol. Aq.

I.	0,249	Grm. verloren	0,0245 Gr.	Aq. =	9,83 %	Mittel
II.	0,501	„ „	0,5 „	„ =	9,98 %	10,02 %.
III.	1,21275	„ „	0,1245 „	„ =	10,26 %	

$C^6H^{12}O^5 + 1\,H^2O$. Ber. 9,89 % Aq.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes, wurde der Zucker bei 40—50° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet. Im Luftbade, unter denselben Bedingungen wie beim Quercitrinzucker untersucht, lag der Schmelzpunkt als Mittel aus 4 Versuchen bei 92,8° C. (corr).

Fehling'sche Lösung wurde fast ebenso wie vom Quercitrinzucker reduciert. 10,0 C. C. Fehling'scher Lösung, welche durch 0,05 Grm. Traubenzucker reducirt werden, wurden durch 7,3 C. C. einer Lösung reducirt, welche 0,501 Grm. dieses krystallisirten Zuckers in 69,3605 Grm. Wasser gelöst enthielt.

10 C. C. Fehling'scher Lösung entsprechen demnach 0,0527 Grm. dieses Zuckers.

Der reine in Krystallen gewonnene Zucker war nicht gährungsfähig, wärend das nach der Spaltung durch Baryumcarbonat abgestumpfte Filtrat, nach Zusatz von Hefe, gährte. Es lässt sich also vermuthen, dass neben diesem nicht gährungsfähigen Zucker, noch eine gährungsfähige Glycose gebildet wird. Diese rein zu gewinnen, ist mir bisher nicht gelungen und ich habe desshalb auch Versuche ihr optisches Verhalten etc. zu studiren bisher unterlassen.

Die Phenylhydrazinverbindung des krystallisirten Zuckers verlor, bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet, circa 1 % Aq. Der Schmelzpunkt einer solchen bei 100° C. getrockneten Substanz, lag im Mittel aus 6 Bestimmungen bei 179,6° C. (corr).

Einwirkung des in Krystallform erhaltenen Zuckers auf polarisirtes Licht.

Zu diesem Zwecke wurde eine wässerige Lösung bereitet, welche 1,21275 Grm. des krystallisirten Zuckers in 11,2605 Grm. Wasser enthielt. Diese Lösung enthielt somit 9,664 % activer Substanz. Das spec. Gew. der Lösung betrug 1,02545.

Bei einer Zimmertemperatur von 18° C. und bei homogenem Natronlicht betrug die Ablenkung als Mittel aus je 15 Ablesungen:

Am	I.	Tage	+ 0,7590°
„	II.	„	+ 0,944°
„	III.	„	+ 0,946°
„	IV.	„	
„	V.	„	+ 0,899°
„	VI.	„	+ 0,795°
„	VII.	„	war die Lösung durch weisse Flöckchen getrübt.

Die specifische Drehung nach der Formel (a) $D = \frac{100\ a.}{l.\ p.\ d.}$ berechnet, gab

am	I.	Tage	+ 8,23°
„	II.	„	+ 10,37°
„	III.	„	+ 10,39°

am IV. Tage
„ V. „ + 9,98°
„ VI. „ + 8,73°

Die Drehkraft hat also in den ersten 3 Tagen zugenommen.

Die Eigenschaften dieses krystallinischen Zuckers stimmen, mit Ausnahme der beobachteten Krystallform, sehr gut mit denen des Quercitrinzuckers überein.

III. Viola-Quercitrin aus Viola tricolor.

Literatur.

Bei einer Untersuchung über das Vorkommen der Salicylsäure in den Violaceen ist dieses Glycosid zum ersten Male in der bezeichneten Pflanzenfamilie von K. Mandelin[1]) beobachtet und näher beschrieben worden. Er zeigte, dass dieser Körper sich durch Kochen mit verdünnten Säuren spalten lässt und bestimmte die Spaltungsproducte quantitativ.

Die Darstellung dieses Viola-Quercitrins bestand in Folgendem: „Das Kraut von der Viola tricolor var. arvens. wurde in grobgepulvertem Zustande 2 mal mit 96% Alkohol warm ausgezogen, die erhaltenen Auszüge wurden filtrirt und der Alcohol im luftverdünnten Raume abdestillirt. Der dunkelgrüne, chlorophyll- und fettreiche Destillationsrückstand gab, mit warmem destillirten Wasser behandelt, eine dunkelbraune Lösung. Bei der Ausschüttelung dieser Lösung mit Benzin behufs der Salicylsäuregewinnung schied sich der gelbe Farbstoff in Form einer hellgelben Masse aus, die, unter dem Mikroscop betrachtet, aus feinen nadelförmigen Krystallen bestand. Diese wurden abfiltrirt und durch Waschen, zuerst mit benzinhaltigem, später mit reinem Wasser, von der anhaftenden Flüssigkeit befreit."

Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser wurden dieselben gereinigt.

Eigene Versuche über Darstellung und Eigenschaften des Viola-Quercitrins.

Das erforderliche Material hatte ich durch die Russ. Pharm. Handelsgesellschaft zu St. Petersburg bezogen. Bei einer näheren Betrachtung der Droge erwies es sich, dass dieselbe nicht der var. arvensis entsprach, wie sie Mandelin angewandt hatte, sondern im Wesentlichen aus der varietas vulgaris bestand. Erstere Varietät war nur als geringe Beimengung vorhanden.

Das getrocknete und feingehackte Kraut wurde 2 mal nach einander mit kaltem 96% Alkohol ausgezogen, im Uebrigen genau nach der von Mandelin angegebenen Methode verfahren.

1) Pharm. Zeitschrift f. Russland 1883, pag. 329.

Die Krystallbildung geht nur sehr langsam vor sich. Die sich zuerst abscheidenden Krystalle haben eine blättrige Form, die sich später bildenden sind viel feiner, nadelförmig.

Nach 2—3 monatlichem Stehen hörte das Zunehmen der Krystallisation auf. Die auf einem Filter gesammelten Krystalle, wurden einfach mit kaltem destillirten Wasser nachgewaschen. Sie waren rein gelb und es genügte, um sie rein zu erhalten, ein 2—3 maliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser. Aus Wasser krystallisirte dieser Körper in sehr voluminösen Flocken, welche ein Abfiltriren der Mutterlauge sehr erschwerten, indem sie die Poren des Filters verstopften.

Es ist daher auch hier empfehlenswerth die Filtration mit Hilfe eines Saugfilters und das Trocknen auf Thonplatten vorzunehmen.

Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 0,42 % vom Gewicht des Krautes.

Dieses Glycosid, welches von Mandelin „Viola-Quercitrin" genannt worden ist, ist in reinem Zustande, sowohl trocken, als als auch gelöst, geruch- und geschmacklos. Es theilt fast alle Reactionen des Quercitrins und Sophorins.

Eisenchlorid färbt die Lösungen desselben ebenfalls grün, welche dann beim Kochen roth bis braunroth werden. Essigsäure und Mineralsäuren entfärben die vorher gelben Lösungen. Laugen und Zinnchlorür färben die Lösungen goldgelb bis rothgelb, je nach der Concentration. Molybdänsaures Ammon färbt gelbroth und Barytwasser verursacht eine gelbe Fällung. Die Ebene des polarisirten Lichtes wird von einer gesättigten Viola-Quercitrinlösung in Alkohol absol. nicht abgelenkt.

Bestimmung der Feuchtigkeit.

Das Viola-Quercitrin wird, bei 100° C. erhitzt, gelbgrün. Beim weiteren Erhitzen über 100° C. hinaus wird es wieder gelb.

Eine Substanz, welche bis zur Gewichtsconstanz im Exsiccator getrocknet worden war, gab beim Erhitzen auf 100° C. circa 3 % Wasser ab. Beim stärkeren Erhitzen bis auf 110° C. wurde ein Verlust um circa 1½ % beobachtet. Wird noch weiter erhitzt, so findet keine Gewichtsabnahme mehr statt.

Bei 100° C. verloren:

I. 0,354 Grm. Viola-Quercitrin 0,011 Grm. Wasser = 3,1 %.
II. 0,23 Grm. Viola-Quercitrin 0,007 Grm. Wasser = 3,0 %.
III. 0,1977 Grm. Viola-Quercitrin 0,0062 Grm. Wasser = 3,1 %.

Mittel 3,0 %

Bei 110° C. verloren:

I. 0,354 Grm. Viola-Quercitrin 0,016 Grm. Wasser = 4,5 %.
II. 0,0995 Grm. Viola-Quercitrin 0,005 Grm. Wasser = 5,02 %.
III. 01977 Grm. Viola-Quercitrin 0,0102 Grm. Walser = 5,1 %.
IV. 0,23 Grm. Viola-Quercitrin 0,01 Grm. Wasser = 4,3 %.

Mittel: 4,76 %. Dieser Krystallwassergehalt stimmt für 1½ Mol. Aq.

$C^{27}H^{30}O^{16} + 1\frac{1}{2}$ Aq. Ber. 4,23 % Gef. 4,76 % Aq.

Bestimmung des Schmelzpunktes.

Lufttrockenes Viola-Quercitrin schmolz bei 175,4° C. (corr.) ohne sich zu bräunen. Das wasserfreie schmolz bei 176° C. (corr.). Es sind dieses die Mittelzahlen von je drei Versuchen.

Elementaranalysen.

Zu den Verbrennungen wurde die Substanz bei 110° C. getrocknet. Wasserfrei ist sie sehr hygroscopisch und es erfordert grosse Sorgfalt um eine vollständig trockene Substanz in das Verbrennungsrohr zu bringen.

Die ausgeführten Analysen ergaben Folgendes:

I. 0,271 Grm. bei 110° C. getrockneten Viola-Quercitrins gaben: 0,52675 Grm. Kohlensäure und 0,1305 Grm. Wasser.

II. 0,3525 Grm. Viola-Quercitrin gaben: 0,678 Grm. Kohlensäure und 0,169 Grm. Wasser.

III. 0,4085 Grm. Viola-Quercitrin gaben: 0,7925 Grm. Kohlensäure und 0,192 Grm. Wasser

IV. 0,565 Grm. Viola-Quercitrin gaben: 1,092 Grm. Kohlensäure und 0,2585 Grm. Wasser.

V. 0,5027 Grm Viola-Quercitrin gaben: 0,978 Grm. Kohlensäure und 0,229 Grm. Wasser.

Dieses in 100 Theilen.

I.	C. 53,01	II.	C. 52,45	III.	C. 52,91
	H. 5,35		H. 5,33		H. 5,22
	O. 41,64		O. 42,22		O. 41,87
	100,00		100,00		100,00
IV.	C. 52,71	V.	C. 53,05	Mittel.	C. 52,82
	H. 5,08		H. 5,06		H. 5,21
	O. 42,21		O. 41,89		O. 41,97
	100,00		100,00		100,00

Für die procentische Zusammensetzung des Viola-Quercitrins würde die Formel: $C^{42}H^{50}O^{25}$ am nächsten liegen, denn dieselbe verlangt: C. 52,83. H. 5,24. O. 41,93. Da aber das Viola-Quercitrin ungemein hygroscopisch ist, so glaube ich, dass die Formel: $C^{27}H^{30}O^{16}$ die richtigere sein wird, welche ich auch deshalb vorschlage. Dann wären Viola-Quercitrin und Sophorin isomer oder dentisch. Die etztere Formel verlangt: C. 53,11. H. 4,92. O. 41,97.

Mandelin fand im Mittel aus 2 Analysen C. 53,76. H. 4,66. O. 41,58% und die Formel $C^{42}H^{42}O^{24}$.

Dieser Unterschied in der elementaren Zusammensetzung mag möglicherweise seinen Grund in der Verschiedenheit der Varietäten der zur Darstellung benutzten Droguen haben.

Moleculargewichtsbestimmung des Viola-Quercitrin's.

Da das von Mandelin für dieses Glycosid angenommene Molecül bedeutend grösser ist als das von mir, so war es von

Interesse eine Bestimmung desselben vorzunehmen. Ein angestellter Versuch fiel zu meinen Gunsten aus:

Lösungsmittel in Grammen.	Gewicht des Lösungsmit.	Substanz in Grammen.	In Procenten.	Beobachtete Erhöhung in Grad. C.	Gefundenes Molecular-gewicht.	Barometerstand.
Aceton	44,9	0,598	1,332	0,035	635	754⁰

Zufolge dieses Resultates, glaube ich dem Viola-Quercitrin die Formel des Sophorins geben zu können: $C^{27}H^{30}O^{16}$ (Mol. 610).

Spaltung des Viola-Quercitrin's.

Die quantitative Bestimmung der Spaltungsproducte wurde in entsprechender Weise wie beim Quercitrin vorgenommen.

	V.-Quercitrin gab:		Zucker =	%	und	V.-Quercetin =	%
I.	0,1921	„	0,1060 =	55,17	„	0,0995 =	51,79
II.	0,2393	„	0,1320 =	55,16	„	0,1240 =	51,81
III.	0,1757	„	0,0991 =	56,40	„	0,0910 =	51,79
IV.	0,1810	„	0,1020 =	56 35	„	0,0950 =	52,48
V.	0,2569	„	0,1430 =	55,70	„	0,1328 =	51,69
VI.	0,2610	„	0,1438 =	55,09	„	0,1350 =	51,72
VII.	0,2209	„	0,1266 =	57,31	„	0,1155 =	52,28
VIII.	0,2733	„	0,1520 =	55,61	„	0,1422 =	52,03
IX.	0,2950	„	0,1630 =	55,25	„	0,1510 =	51,18

Im Mittel: Zucker 55,78% und V.-Quercetin 51.86%.

Der Zucker wurde als Isodulcit berechnet.

Mandelin fand 48,61% V.-Quercetin und 55,77% Zucker, welchen er als Traubenzucker berechnete.

Seine Spaltungsformel: $C^{42}H^{42}O^{24} + 5H^2O = C^{24}H^{16}O^{11} + 3(C^6H^{12}O^6)$ verlangt 51,61% Quercetin, 58,06% Traubenzucker.

Da der Syrup des Viola-Quercitrinzuckers auch Gährungsfähigkeit zeigte, so könnte die Spaltungsformel des Sophorins auch hier angebracht werden.

$C^{27}H^{30}O^{16} + 3H^2O = C^6H^{14}O^6 + C^6H^{12}O^6 + C^{15}H^{10}O^7$.

Viola-Quercitrin. Isodulcit. Glycose V.-Quercetin.

Ber.: 59,34% Zucker als Isodulcit und 49,50 Viola-Quercetin.

In Wirklichkeit ist der Zuckergehalt geringer gefunden worden. Wie das auch so sein muss, wenn Isodulcit und Glycose vorhanden sind.

Mandelin glaubt die Abweichung seiner Bestimmungen von der Theorie durch die Annahme der Bildung eines dritten Körpers erklären zu können.

Er hat nämlich beobachtet, dass die saure Flüssigkeit nach dem Abfiltriren des Quercetins und dem Abstumpfen der Schwefelsäure eine Fluorescenz zeigte. Die fluorescirende Substanz liess sich durch Chloroform ausschütteln, aber leider war der Rückstand

nach dem Verdunsten des Chloroforms so gering, dass keine Reactionen angestellt werden konnten. Der Körper löste sich in Wasser und gab auf Zusatz eines Alkalis eine blaugrüne Fluorescenz.

Ich beobachtete ganz genau dieselben Erscheinungen. Der in alkalischer Lösung schön fluorescirende Körper wurde nach dem Verdunsten des Chloroforms an der Luft nicht trocken. Er bildete eine rothbraune schmierige Masse, welche bei verschiedenen angestellten Reactionen sich indifferent erwies.

Ob diese Fluorescenz überhaupt auf eine Bildung eines dritten Körpers zurückzuführen ist, will ich vorläufig dahingestellt sein lassen. Ich habe diese Fluorescenz nur bei der Spaltung eines ganz frischen Viola-Quercitrins, und zwar in dem Falle, wenn die Schwefelsäure mit Baryumcarbonat neutralisirt wurde, beobachtet. In mehr als 10 Fällen, wo ich allerdings nur sehr geringe Mengen zur Spaltung genommen hatte, habe ich an einem Viola-Quercitrin, welches 4—5 Monate alt war, wenn die Schwefelsäure mit Natronlauge neutralisirt wurde, eine Fluorescenz nicht beobachten können. Ich halte es für möglich, dass die fluorescirende Substanz auf Rechnung einer Verunreinigung gebracht werden muss.

Viola-Quercetin.

Das in Wasser unlösliche Spaltungsproduct wird auf Filtern gesammelt wie Quercetin. Gewaschen und getrocknet bilden die Viola-Quercetinkrystalle schön citronengelbe Massen, welche, unter dem Mikroskop betrachtet, aus feinen Nadeln bestehen. Es besitzt die schon früher für das Quercetin und Sophoretin beschriebenen Eigenschaften.

Auf polarisirtes Licht wirkt eine gesättigte alkoholische Lösung des Viola-Quersetins nicht ein.

Der Schmelzpunkt der lufttrockenen Substanz liegt bei 298,6° C. (corr.); der der wasserfreien, bei 300° C. (corr.). Die Masse schwärzte sich während des Schmelzens.

Bestimmung des Krystallwassergehalt's.

Das Viola-Quercetin wird bei der Abgabe seines Krystallwassers grünlich. Ueber 100° erhitzt, konnte keine weitere Abnahme des Gewichts der Trockensubstanz bemerkt werden.

Es verloren, bei 100° C. erhitzt:

I. 0,244 Grm. Viola-Quercetin 0,024 Grm. Wasser = 9,8 %.
II. 0,0512 Grm. Viola-Quercetin 0,0052 Grm. Wasser = 10,1 %.
III. 0,1512 Grm. Viola-Quercetin 0,0157 Grm. Wasser = 10,3 %.
IV. 0,171 Grm. Viola-Quercetin 0,0165 Grm. Wasser = 9,6 %.

} Mittel 9,95 %.

Elementaranalysen des Viola-Quercetins.

Zu den Verbrennungsanalysen wurde die Substanz bei 100° C. getrocknet.

I. 0,4585 Grm. V.-Quercetin gaben: 0,998 Grm. Kohlensäre und 0,147 Grm. Wasser.

II. 0,3135 Grm. V.-Quercetin gaben: 0,682 Grm. Kohlensäure und 0,102 Grm. Wasser.

III. 0,2415 Grm. V.-Quercetin gaben: 0,52675 Grm. Kohlensäure und 0,0805 Grm. Wasser.

	In 100 Theilen.			Mittel:
I.	C 59,36.	II. C 59,33.	III. C 59,44.	C 59,38.
	H 3,56.	H 3,61.	H 3,70.	H 3,62.
	O 37,08.	O 37,06.	O 36,86.	O 37,00.
	100,00.	100,00.	100,00.	100,00.

Die für das Quercetin und Sophoretin aufgestellte Formel $C^{15}H^{10}O^7$ dürfte demnach auch für das Viola-Quercetin passen.

Auch der Krystallwassergehalt stimmt mit den früher erwähnten Quercetinen überein.

$C^{15}H^{10}O^7 + 2H^2O$ Ber. 10,65 % Aq.

Bestimmung der Moleculargrösse des V.-Quercetins.

Die Moleculargewichtsbestimmungen des Viola-Quercetins ergaben Resultate, welche mit der Molec.-Grösse des Quercetins (302) übereinstimmen.

Lösungsmittel in Grm.	Substanz in Grm.	In Procenten.	Beobachtete Erhöhung in Grd. C.	Gefundenes Moleculargewicht.	Barometerstand.
Aceton 45,21	0,497	1,099	0,067	274	753°

Ein weiterer Zusatz von 0,748 Grm. der Substanz (1,654 %) bewirkte eine Erhöhung von 0,85° C. Gefundene Moleculargrösse = 324.

Viola-Quercitrin-Zucker.

Die Darstellung dieses Zuckers geschah in derselben Weise, wie die des Quercitrin- und Sophorinzuckers. — Die Reinigung wurde durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol bewerkstelligt. Im Verhältniss zu den beiden anderen, schon früher besprochenen Zuckern, ist dieser am schwierigsten in Krystallen zu erhalten.

Selbst mit siedendem Alkohol bereitete Lösung scheidet nach wochenlangem Stehen nur sehr wenig von den Krystallen ab.

Der grösste Theil bleibt anfangs als farbloser, späterhin als gelber Syrup zurück. Die geringe Menge, die ich erhalten hatte, bildete nach zweimaligem Umkrystallisiren schön farblose und glänzende Krystalle. „Dieselben waren monoklin. $\infty P \infty . P \infty .$

∞ P. o P.P ∞; dicktafelig nach ∞ P ∞ resp. kurzsäulenförmig nach ∞ P. Einzelne gut ausgebildete oder lose mit einander verwachsene Krystalle. Optische Axenebene parallel der Symetrieebene ∞ P ∞; deutliche Spaltbarkeit nach ∞ P ∞."

Der Schmelzpunkt dieses Zuckers, in entsprechender Weise wie beim Quercitrinzucker untersucht, liegt bei 90,27° C. (corr.).

Beim Trocknen bei 100° C. bis zum constanten Gewicht, verliert dieser Zucker im Mittel aus den nachstehendzn Versuchen 10,62 % Wasser.

I. 0,276 Grm. Zucker gaben 0,02775 Grm. Wasser ab = 10,05 %.
II. 0,2125 „ „ „ 0,023 „ „ „ = 10,82 %.
III. 0,5365 „ „ „ 0,059 „ „ „ = 10,99 %.

Fehling'sche Lösung wurde fast ebenso wie vom Quercitrinzucker reducirt.

0,21 Grm. dieses krystallisirten Zuckers, wurden zu 33,3537 Grm. Wasser gelöst. 8,41 C. C. dieser Lösung, entsprechend 0,0529 Grm. des Zuckers, reducirten 10 C. C. Fehling'scher Lösung.

Die Ebene des polarisirten Lichtes wurde durch den kryst. Zucker schwach nach rechts abgelenkt. Zu einem Versuche diente eine Lösung, welche 0,5365 Grm. des krystallisirten Zuckers in 7,11925 Grm. Wasser gelöst, enthielt. Die Lösung enthielt somit 6,704 % activer Substanz.

Mit der frisch bereiteten Lösung konnten leider keine Ablesungen gemacht werden.

Nachdem dieselbe 24 Stunden gestanden hatte, also am zweiten Tage, konnte eine Ablenkung von 0,535° beobachtet werden, am III. 0,606° und am IV. Tage 0,698°. Am 5. Tage schien die Lösung sich bereits zersetzt zu haben; denn auf der unteren Fläche des Decimeterrohres war ein weisser Beleg bemerkbar. Ich stellte deshalb meine Beobachtungen ein. Die specifische Drehung würde sich aus obigen Daten berechnen:

Am II. Tage + 7,83°.
„ III. „ + 8,87°.
„ IV. „ + 10,22°.

Eine Elementaranalyse konnte wegen Mangels an Material nicht ausgeführt werden.

Zum Schluss dieses Abschnittes will ich noch hinzufügen, dass dieser Zucker nicht gährungsfähig war, während die vom Viola-Quercetin befreite, die Gesammtmenge des abgespaltenen Zuckers enthaltende Flüssigkeit Gährungsfähigkeit zeigte. Es dürfte also auch hier, wie beim Sophorin, anzunehmen sein, dass sich neben dem Isodulcit eine gährungsfähige Glycose abgespalten habe.

Im Uebrigen theilte der krystallisirte Zucker, alle Reactionen eines Kohlehydrates.

Abgesehen von dem zu hoch gefundenen Krystallwassergehalt, dürfte der krystallinische Zucker, meiner Ansicht nach, wohl mit dem Quercitrinzucker identificirt werden.

IV. Quercitrin aus Aesculus hippocastanum.

Literatur.

Nach Rochleder[1]) enthalten die entwickelten Blätter der Rosskastanie Quercitrin. In den noch unentwickelten Blättern, sowie in der Rinde konnte er kein Quercitrin finden.

In den gelbgewordenen Blättern sollen nur Spuren von Quercitrin vorhanden sein. In den Blüthen und den reifen Samen ist gleichfalls Quercitrin zu finden.

Bei seinen Darstellungsmethoden führte er nur an, wie er das Quercitrin aus den Blüthen gewonnen hat.

Ueber die Eigenschaften des Quercitrins aus den verschiedenen Theilen der Rosskastanie habe ich in der Literatur keine Angaben finden können, bis auf eine kurze Mittheilung Rochleders an Hlasiwetz[2]), aus welcher hervorgeht, dass das Quercitrin aus den Kastanienblättern „eine schöne gelbe, in Körnern wie Mohnsamen, nur etwas kleiner krystallisirte Verbindung bildet".

Rochleder hat diese Verbindung mit Salzsäure gespalten und 56,3% Zucker gefunden. Das in Wasser unlösliche Spaltungsdroduct war Quercetin. Darauf folgen die Elementaranalysen des Quercetins und des „Queräscitrins", wie er den gelben Körper nennt, so wie auch die Spaltungsformel des letzteren.

Eigene Darstellung des Kast.-Quercitrins.

Die zur Gewinnung des Quercitrins bestimmten Blätter, waren im Juli, während meines Sommeraufenthaltes in Mitau gesammelt, und an der Luft getrocknet worden. Die Früchte waren zu dieser Zeit noch nicht völlig ausgewachsen.

Die getrockneten Blätter wurden fein gehackt und mit 96% Alkohol 2mal ausgezogen. Im Uebrigen wurde genau wie bei der Darstellung des Viola-Quercitrins verfahren.

Der vom Alkohol abdestillirte Rückstand war sehr harz- und chlorophyllhaltig. Er wurde mit Wasser aufgenommen und, um sämmtlichen Alkohol aus demselben zu verdunsten, eine Stunde lang im Dampfbade erhitzt.

Nach dem Erkalten hatte sich am Boden des Gefässes eine schwarzbraune knetbare Substanz abgeschieden. Die darüber stehende Flüssigkeit war vollkommen klar und rothbraun gefärbt. Sie wurde abgegossen, mit Benzol überschichtet und an einem kühlen Orte bei Seite gestellt.

Nach 2—3-monatlichem Stehen hatten sich am Boden des Gefässes gelbe blättrige Massen angesammelt. Sie wurden aufs

1) Wien. Acad. Ber. Bd. 33, pag. 565, 1858.
2) Annal. d. Chem. u. Pharm. 112, pag. 112. 1859.

Filter gebracht, mit Wasser nachgewaschen und auf Thonplatten getrocknet. Nach 2-maligem Umkrystallisiren waren dieselben rein, gelb, aber nicht so schön glänzend wie das Quercitrin. Ich will diese Portion des Productes mit A. bezeichnen.

Die von diesen gelben Krystallen abfiltrirte Mutterlauge wurde wieder bei Seite gestellt. Etwa nach weiterem 3 Monate langem Stehen hatten sich aufs Neue Krystalle gebildet. Nachdem keine weitere Krystallisation beobachtet werden konnte, wurde mit den gelben Krystallmassen, wie oben angegeben, weiter verfahren. Diese zweite Fraction will ich mit B. bezeichnen.

Die Ausbeute betrug an reiner Substanz aus beiden Fractionen zusammen 0,17 %.

Um mich zu vergewissern, ob nicht vielleicht in jungen Blättern mehr von dieser gelben Substanz aufzufinden wäre, habe ich Versuche mit ganz jungen, noch im Knospenzustand sich befindenden Blättern, sowie auch mit etwas mehr entwickelten Blättern und Blüthen nach obiger Methode angestellt.

Vom Frühling 1892 bis zum Mai 1893 hatten sich aber weder in dem einen noch im anderen Falle nennenswerthe Mengen abgeschieden.

Der Boden der betreffenden Gefässe hat sich mit einem sehr spärlichen weiss-gelblichen Anflug belegt.

Das von mir erhaltene Product hatte alle Eigenschaften des gewöhnlichen Quercitrins und schmolz bei 175° C.

Es wurde im Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrocknet und verlor bei 100° C. indem es etwas dunkler wurde, im Mittel: 3,06 % H^2O.

Wasserfrei ist es sehr hygroscopisch.

I. 0,654 Grm. Kastanien-Quercitrin verloren bei 110° C. 0,019 Grm. Wasser = 2,90 %.

II. 0,7445 Grm. Kastanien-Quercitrin verloren 0,024 Grm. Wasser = 3,22 %.

Das von der Fraction A. stammende Quercitrin wurde bei 110° C. getrocknet und im Sauerstoffstrome mit vorgelegtem Kupferoxyd verbrannt.

I. 0,2775 Grm. Kastanien-Quercitrin gaben: 0,563 Grm. Kohlensäure und 0,135 Grm. Wasser.

II. 0,2325 Grm. Kastanien-Quercitrin gaben: 0,472 Grm. Kohlensäure und 0,111 Grm. Wasser.

III. 0,2855 Grm. Kastanien-Quercitrin gaben: 0,584 Grm. Kohlensäure und 0,1335 Grm. Wasser.

In Procenten:			Mittel:
I. C. 55,33	II. C. 55,36	III. C. 55,78	IV. C. 55,49.
H. 5,40	H. 5,30	H. 5,19	H. 5,29.
O. 39,27	O. 39,34	O. 39,03	O. 39,22.
100,00	100,00	100,00	100,00.

Rochleders Queraescitrin hatte die Zusammensetzung: C. 52,36—52,54, H. 5,01—5,09. Er berechnete daraus die Formel: $C^{82}H^{46}O^{50}$ (C. = 6, O = 8).

Wollte man die Formel des K.-Quercitrins auf ein kleineres Moleculargewicht umrechnen, so wäre es am zweckmässigsten, unter Berücksichtigung der starken Hygroscopicität desselben, ihm die Formel $C^{21}H^{22}O^{12}$ (Mol. 466) zu geben. Das hiesse Quercitrin $C^{21}H^{20}O^{11} + H^2O$. Ber. C. 54,08, H. 4,72.

$C^{21}H^{22}O^{12} + H^2O$. Ber. 3,7 % Aq.

Es ist verständlich, dass der grossen Hygroscopicität wegen, in meinem K.-Quercitrin der Wasserstoff höher ausgefallen ist. Dementsprechend müsste aber der Kohlenstoff niedriger sein. Die nöthigen Controllversuche beabsichtige ich noch auszuführen. Das zur Spaltung benutzte K.-Quercitrin war von der Fraction B.

Spaltung des Kastanien-Quercitrin's.

Der bei der Spaltung dieses Glycosids gebildete Zucker wurde als Isodulcit berechnet.

K.-Quercitrin gab:		Zucker =	%	und K.-Quercetin =	%
I.	0,2760 „	0,1007 =	36,48 „	0,1820 =	65,94.
II.	0,2856 „	0,1055 =	36,93 „	0,1865 =	65,30.
III.	0,2546 „	=	„	0,1662 =	65,27.
IV.	0,2500 „	0,0960 =	38,40 „	0,1645 =	65,80.
V.	0,2434 „	0,0962 =	39,52 „	0,1605 =	65,93.

Mittel: Zucker 37,83 % und K.-Quercetin 65,65 %.

Aus der Berechnung dieser Spaltung ergiebt es sich, dass der Zucker zum Quercetin in einem Verhältnisse steht wie 1 : 1.

Die Spaltungsformel würde demnach sein: $C^{21}H^{22}O^{12} + H^2O = C^6H^{14}O^6 + C^{15}H^{10}O^7$.

Ber. 39,05 % Zucker als Isodulcit und 64,80 % Kastanien-Quercetin.

Kastanien-Quercetin.

Das Spaltungsproduct des K.-Quercitrin's bildet zu Büscheln vereinigte lange Krystallnadeln. Getrocknet, sind dieselben rein gelb. Beim Erhitzen auf 110° C. werden sie grüngelb.

Die Ebene des polarisirten Lichtes wird von einer alkoholischen Lösung des K.-Quercetin's kaum merklich nach rechts abgelenkt.

Das K.-Quercetin giebt das Krystallwasser verhältnissmässig leicht ab. Es ist nicht so hygroscopisch im wasserfreien Zustande wie sein zugehöriges Glycosid. Es verliert im Mittel, bei 110° C. erhitzt, 10,05 % Krystallwasser = 2 Molecülen.

I. 0,5625 Grm. K.-Quercetin verloren bei 110° C. erhitzt 0,0555 Grm. Wasser = 9,86 %

II. 0,6635 Grm. K.-Quercetin verloren 0,068 Grm. Wasser = 10,24 % Aq.

Die mit einem bei 110° C. getrocknetem K.-Quercetin ausgeführten Elementaranalysen, gaben nachstehende Resultate:

I. 0,2275 Grm. K.-Quercetin gaben beim Verbrennen: 0,501 Grm. Kohlensäure und 0,08 Grm Wasser.

II. 0,3787 Grm. K.-Quercetin gaben: 0,8315 Grm. Kohlensäure und 0,1258 Grm. Wasser.

III. 0,276 Grm. K.-Quercetin gaben: 0,607 Grm. Kohlensäure und 0,092 Grm. Wasser.

In Procenten:			Mittel:
I. C. 60,05	II. C. 59,61	III. C. 59,98	IV. C. 59,88.
H. 3,46	H. 3,68	H. 3,70	H. 3,61.
O. 36,49	O. 36,71	O. 36,32	O. 36,51.
100,00	100,00	100,00	100,00.

Diese Resultate treffen sehr gut für die, schon bei den besprochenen Quercetinen aufgestellte Formel zu.

Das lufttrockene K.-Quercetin schmilzt bei 306° C.

Rochleders Quercetin enthielt C. 58,66, H. 3,93. Er berechnete hieraus die Formel $C^{46}H^{16}O^{20}$ (C. = 6, O = 8).

Zur Gewinnung des Zuckers konnte nur eine sehr geringe Menge des Glycosid's gespalten werden. Nach monatelangem Stehen des gereinigten Syrups wurden noch keine Krystalle gebildet. Den Syrup versetzte ich daher mit Fischer'schem Reagenz und erhielt die characteristischen gelben Krystallnadeln der Phenylhydrazinverbindung. Nachdem bei 100° C. getrocknet worden, lag der Schmelzpunkt dieser Verbindung im Mittel aus 4 Bestimmungen bei 176,5° C. (corr.). Der Syrup zeigte keine Gährung.

V. Quercitrin aus Caparis spinosa.

Literatur,

Bei einer Untersuchung der Blüthenknospen von Caparis spinosa erhielten Rochleder und Hlasiwetz[1]) durch einfaches Auskochen derselben mit Wasser und Abkühlen der Lösung, einen gelben Körper, dessen Eigenschaften, Zusammensetzung und Verhalten gegen verschiedene Reagentien mit der von Weiss in dem Kraute der Ruta graveolens entdekten Rutinsäure übereinstimmten.

Drei Jahre später unterwarf Hlasiwetz[2]) die Rutinsäure aus Caparis spinosa einer vergleichenden Untersuchung mit dem Quercitrin.

Er fand dabei, dass die Rutinsäure, gespalten, denselben Procentgehalt an Zucker giebt, wie ihn Rigaud beim Spalten des Quercitrins gefunden hat. Hlasiwetz ist der Ueberzeugung, dass diese beiden Körper identisch sind. Seine gefundenen Zahlen werde ich später besprechen. Zwenger und Dronke[3]) fanden eben-

1) Annal. d Chem. u. Pharm. 82, pag. 197, 1852.
2) Annal. der Chem. und Pharm. 96, pag. 123, 1855.
3) Daselbst 123, pag. 151, 1862.

falls, dass das Rutin (nach Bornträger Rutinsäure) der Ruta graveolens mit dem der Capern identisch ist. Ebenso auch die im Wasser unlöslichen Spaltungsproducte. In Beiden fanden sie die Menge des abgespaltenen Zuckers gleich.

Das Rutin aus Capern stellten sich Zwenger und Dronke so dar, dass sie, nachdem die Capern mit Wasser ausgekocht waren, die Abkochung eindampften und die sich ausscheidenden Krystalle wiederholt aus siedendem Wasser umkrystallisirten; wobei sie, um ein reineres Präparat zu erzielen, der noch heissen Lösung einige Tropfen neutralen essigsauren Bleioxyd's zusetzten.

Einige Versuche über die Darstellung des Capern-Quercitrins.

Um das Quercitrin aus den Capern zu gewinnen, verfuhr ich im Wesentlichen nach der Methode von Rochleder und Hlasiwetz. Ich hatte die Capern in 2 verschiedenen Arten. Ein Theil war mir durch die Firma Menzendorff und Co. in Riga von Xavier Thibaud und Co. Ctix-en-Provence zugegangen, ein anderer grösserer Theil wurde mir von Herrn Prof. Dr. Dragendorff in freundlichster Weise zur Bearbeitung überlassen.

Die Ersteren waren, wie sie im Handel vorkommen, mit Essig durchtränkt, von den Letzteren über St. Petersburg bezogenen war, offenbar vor dem Transport, der Essig entfernt worden. Sie waren fast um die Hälfte kleiner als die aus Riga erhaltenen und wurden unzerstossen angewandt. Beide wurden nach derselben Weise verarbeitet, welche in Folgendem bestand:

Die Capern wurden mit dem dreifachen Volumen Wassers übergossen und dann über freiem Feuer eine halbe Stunde unter beständigem Umrühren im Kochen erhalten. Die Flüssigkeit wurde noch heiss durch ein Colatorium von den Capern entfernt und bei Seite gestellt. Die kleinere Art der Capern wurde hierauf zerquetscht und nochmals ausgekocht. Diese zweite Abkochung setzte so gut wie gar keine Krystalle ab. Es ist daher anzunehmen, dass dieser gelbe Körper, der schon mit dem blossen Auge auf der unteren Seite der Kelchblätter der noch unentwickelten Blüthen der Drogue wahrgenommen werden kann, sich im Inneren der Blüthenknospen nicht befindet. Die erste Abkochung hatte scheinbar eine recht beträchtliche Menge dieses gelben Farbstoffes, welcher fest an den Wandungen des Glases anhaftete, abgesetzt. Die Mutterlauge war grüngelb gefärbt. Die nach 24 Stunden abgesetzten Krystalle wurden nun auf Filtern gesammelt und dann auf Thonplatten getrocknet. Sie sind noch stark verunreinigt und namentlich scheint es ein fettartiger Körper zu sein, welcher dem Capern-Quercitrin einen höchst unangenehmen Geruch verleiht. Die nicht ganz trocken zu erhaltenden Krystalle werden hierauf in siedendem Alkohol gelöst und durch Zusatz von Wasser wieder abgeschieden. Das Ganze erstarrt hierbei nach dem Verdunsten des Alkohols zu einem Krystallbrei. Dieser wird nun auf Colatorien

gebracht und 3—4 Mal aus siedendem Wasser umkrystallisirt. So gereinigt, besitzen die, aus den über Riga bezogenen Capern, gewonnenen Quercitrinkrystalle eine rein gelbe Farbe, die anderen aber einen Stich ins Grüne. Beide bilden, unter dem Microscop betrachtet, Zusammenhäufungen von stark verfilzten äusserst feinen langen Nadeln. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug für die über Riga bezogene Handelswaare 0,107 % und für die über St. Petersburg 0,31 %. Die Letzteren verloren, sowie ich sie erhalten hatte, nicht über 50° C. erhitzt, 83,3 % Feuchtigkeit. Zu den unten weiter zu besprechenden Analysen, habe ich ausschliesslich nur das Quercitrin aus den über St. Petersburg bezogenen Capern benutzt, weil ich dasselbe in verhältnissmässig grösserer Quantität zur Verfügung hatte. Der Schmelzpunkt meines Productes, welches im Uebrigen mit dem Sophorin übereinstimmte, lag bei 183° C.

Elementaranalysen des C. Quercitrin's.

Bei 110° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet und verbrannt gaben:

I. 0,3162 Grm. C.-Quercitrin 0,6105 Grm. Kohlensäure und 0,16 Grm. Wasser.

II. 0,347 Grm. C.-Quercitrin 0,668 Grm. Kohlensäure und 0,174 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:			Mittel:
I. C 52,63	II. C 52,50		C 52,56
H 5,62	H 5,57		H 5,59
O 41,75	O 41,93		O 41,85
100,00	100,00		100,00

Rochleder und Hlasiwetz fanden in einer bei 100° C. getrockneten Substanz: C 50,15, H 5,70, O 44,15.

Zwenger und Dronke erhielten von einer bei 100° C. getrockneten und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannten Substanz: C 49,56—49,58, H 5,40—5,45.

Sie gaben dem Präparate die Formel $C^{50}H^{32}O^{34}$ (C = 6, O = 8).

In einer bei 150° bis 160° C. getrockneten Substanz fanden dieselben C 52,66, H 5,00, O 42,34.

Hierfür berechneten sie die Formel $C^{50}H^{28}O^{30}$ (C = 6, O = 8).

Meinen Analysen würde die Formel $C^{27}H^{32}O^{16}$ entsprechen, d. h. es wäre isomer oder identisch dem Sophorin und Viola-Quercitrin. Ber. C 52,94, H 5,22, O 41,84.

Das C. Quercitrin verliert bei 110° C. 6,71 % Krystallwasser, entsprechend $2^1/_2$ Moleculen. $C^{27}H^{32}O^{16} + 2^1/_2 H^2O$. Ber. 6,8 % Gef. 6,71 %.

Spaltung des Capern-Quercitrin's.

Die Spaltung dieses Glycosides wurde in der schon öfters besprochenen Weise ausgeführt. Um jedoch eine möglichst vollständige Spaltung zu erzielen, musste eine verhältnissmässig längere

Zeit gekocht werden, als es bei den bis hierzu von mir beschriebenen Glycosiden der Fall war. Um die unten angeführten Quantitäten zu spalten, brauchte ich 2—2½ Stunden. In Anwendung kam wasserfreies Capern-Quercitrin; der Zucker wurde als Isodulcit berechnet und das Capern-Quercetin nach vollständigem Trocknen gewogen.

Cap.-Quercitrin gab:		Zucker =	%	und Cap.-Quercetin =	%
I.	0,227 „	0,129	= 56,82 „	0,1115	= 49,12
II.	0,285 „	0,162	= 56,84 „	0,1425	= 50,00
III.	0,307 „	0,173	= 56,35 „	0,1490	= 48,53
IV.	0,245 „	0,138	= 56,32 „	0,1229	= 50,16
V.	0,376 „	0,2155	= 57,32 „	0,1890	= 50,26

Mittel: Zucker 56,73 und Cap.-Quercetin 49,61%

Geht man für das Capern-Quercitrin von der Formel $C^{27}H^{32}O^{16}$ aus, so wäre die Spaltungsformel: $C^{27}H^{32}O^{16} + 3H_2O = C^6H^{12}O^6 + C^6H^{14}O^6 + C^{15}H^{12}O^7$. Ber. 59,15% Isodulcit und 49,83% Quercetin.

Hlasiwetz fand: 44,50% Zucker und 58,03% C.-Quercetin.

P. Foerster[1]): 57,24—57,79% Zucker und 46,74—48,92% C.-Quercetin.

Zwenger und Dronke fanden: 43,03% Quercetin. Den Zucker haben sie nicht quantitativ bestimmt. Es gelang ihnen nicht denselben in Krystallen zu erhalten; er zeigte bei ihren Versuchen die Eigenschaften des Quercitrinzuckers.

Capern-Quercetin.

Bei 110° C. getrocknet und verbrannt erhielt ich aus:

I. 0,2785 Grm. C. Quercetin 0,6125 Grm. Kohlensäure und 0,1 Grm. Aq.

II. 0,2483 Grm. C. Quercetin 0,542 Grm. Kohlensäure und 0,09 Grm. Aq.

In 100 Theilen:

I.		II.		Mittel:	
C	59,97	C	59,53	C	59,75
H	3,98	H	4,02	H	4,00
O	36,05	O	36,45	O	36,25
	100,00		100,00		100,00

Zwenger und Dronke fanden:

C	60,09
H	3,86
O	36,05
	100,00

Für das Quercetin der Quercitronrinde fanden sie dieselben Zahlen. Meine Analysen des Cap. Quercetins unterscheiden sich aber von denen des Quercetins aus der Quercitronrinde durch den Wasserstoffgehalt.

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 15, pag. 217.

Ich würde dem Cap.-Quercetin auf Grund meiner Elementaranalysen die Formel $C^{15}H^{12}O^7$ geben. Ber. C 59,11. H 3,96. O 36,93.

Das Cap.-Quercetin krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in langen, zu Gruppen vereinigten Nadeln.

I. 0,585 Grm. C.-Quercetin verloren bei 110° C. getrocknet 0,058 Grm. Wasser = 9,91 %.

II. 0,5485 Grm. C.-Quercetin verloren 0,0545 Grm. Wasser = 9,93 %. Mittel: 9,92 %. $C^{15}H^{12}O^7 + 2H^2O$. Ber. 10,5 %.

Eine alkohol. Lösung des C.-Quercetins zeigte keine merkliche Ablenkung der Polarisationsebene. Das luftrockene C.-Quercetin schmilzt bei 302° C.

Den Zucker erhielt ich, da nur sehr geringe Mengen zur Spaltung genommen werden konnten, nicht rein.

Der eingedampfte Syrup diente mir zur Darstellung einer Phenylhydrazinverbindung, welche bei 167° C. schmolz. Der Syrup zeigte die Fähigkeit zu gähren.

Zwenger und Dronke fanden, dass der farblose Syrup, mit Salpetersäure gekocht, Oxalsäure liefere.

Durch Hefe konnte er nicht in Gährung versetzt werden. Im Soleil'schen Apparate konnte von ihnen keine Drehung der Polarisationsebene bemerkt werden.

P. Förster, welcher den Zucker in Krystallen erhalten hatte, erkannte in ihm den Isodulcit.

VI. Thujin aus Thuja occidentalis.

Literatur.

Das Thujin ist von Kawalier[1]) zuerst dargestellt und beschrieben worden. Nach seinen Erfahrungen ist es im alten Kraute der Thuja garnicht und selbst im frischen nur sehr wenig vorhanden. Um einige Gramme dieses Körpers zu erhalten, musste er 240 *ℓ.* Frondes Thujae verarbeiten. Die Methode, nach welcher Kawalier sich das Thujin dargestellt hat, will ich hier in Kürze beschreiben.

Die Frondes Thujae wurden mit Weingeist ausgekocht. Der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit wenig Bleizucker versetzt. Es fielen die Unreinigkeiten aus. Zum Filtrate wurden grössere Mengen von Bleizuckerlösung hinzugefügt, worauf ein gelber Niederschlag enstand, der in verd. Essigsäure gelöst und

1) Journal f. pract. Chemie 74, pag. 9. 1858.

auf's Neue mit Bleiessig ausgefällt, in Wasser vertheilt und durch H^2S zersetzt wurde. Das Filtrat vom Schwefelblei schied nach mehrtägigem Stehen gelbe krystallinische Substanzen aus.

Kawalier zeigt, dass sich dieser gelbe Körper beim Behandeln mit verd. Säuren in Zucker und „Thujetin" spaltet.

Durch Kochen des Thujins oder des Thujetins mit Barytwasser erhält er die „Thujetinsäure."

Den bei der Hydrolyse des Thujins erhaltenen Zucker konnte Kawalier nicht zum Krystallisiren bringen. Er zeigte die Zusammensetzung des Traubenzuckers. Ausser diesen dreien, bei der Spaltung des Thujins sich bildenden Körpern, will Kawalier noch einen vierten entstehen lassen können, den er „Thujigenin" nennt.

In geringer Menge soll dieser Körper auch in der Thuja occ. fertig gebildet vorkommen.

Eigene Versuche über Darstellung des Thujin's.

Die Methode der Gewinnung des Thujin's nach Kawalier schien mir der Complicirtheit wegen nicht sehr empfehlenswerth zu sein. Ich schlug daher, um zu demselben Ziele zu gelangen, einen ähnlichen Weg ein, wie ihn Mandelin zur Darstellung seines Viola-Quercitrins verfolgt hatte.

Das Material zur Gewinnung dieses Glycosides war durch die Pharmac. Handelsgesellschaft zu St.-Petersburg bezogen worden.

Wie alt dieses Kraut, oder vielmehr die Zweigspitzen der Thuja occidental. waren, kann ich nicht mit Bestimmtheit angeben, jedenfalls waren sie nicht frisch.

Die Zweigspitzen wurden fein gehackt und mit 96% Alkohol zweimal nacheinander ausgezogen. Die jedesmalige Maceration dauerte 6 Tage. Der Alkohol wurde abgepresst und filtrirt. Die beiden Filtrate wurden vereinigt und im Dampfbade abdestillirt. Den Rückstand bildete eine dunkel braune Masse. Dieselbe wurde mit dem doppelten Volumen heissen Wassers versetzt und auf dem Dampfbade erwärmt. Nach dem Erkalten schied sich eine zähe harzartige Masse ab. Die davon abfiltrite Flüssigkeit war gelbgrün gefärbt. Die rückständige, zähe harzartige Masse wurde noch einmal mit Wasser ausgekocht und nach dem Erkalten filtrirt. Dieses zweite Filtrat war mehr gelblich grün gefärbt. Die beiden Filtrate wurden vereinigt und über Nacht stehen gelassen. Es hatte sich am Boden des Gefässes eine plastische, pechartige Masse gebildet. Die klare Flüssigkeit wurde von diesem, fest am Boden des Gefässes anhaftendem Rückstande abgegossen, mit Benzol überschichtet, um noch vielleicht darin enthaltene Harze zu entfernen und Schimmelbildung zu verhüten, auf einige Zeit bei Zimmertemperatur bei Seite gestellt.

Nach 2—3 Wochen fingen die ersten Krystallbildungen an. Die ausgeschiedenen Massen sind schön gelb und blättrig. Durch öfteres starkes Umschütteln des Gefässes wird die Krystallisation

sehr beschleunigt, nachdem sie einmal eingeleitet ist. Die später sich bildenden Krystalle sind viel feiner und bilden, mit dem unbewaffneten Auge betrachtet, ein Krystallmehl. Nach $1^1/_2$ bis 2 Monaten hörte die Vermehrung der Krystallisation auf. Die rein gelb gefärbten Massen wurden auf ein Filter gesammelt und mit wenig kaltem destillirten Wasser nachgewaschen. Sie wurden darauf getrocknet und zweimal aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Sie sind goldgelb und schön glänzend. Das Filtrat und Waschwasser wurde vereinigt um noch weiter verarbeitet zu werden. Essigsaures Bleioxyd bewirkte eine gelbe Fällung. Diese wurde in Essigsäure gelöst und weiter nach der angeführten Methode von Kawalier verfahren. Die Resultate waren negativ. Möglicherweise war schon alles Thujin herausgefallen. 10 Pf. herba Thujae waren in Arbeit genommen und die ganze Masse an chem. reiner Substanz betrug 10,0 Grm. = 0,28 %.

Eigenschaften des Thujin's.

Kawalier giebt den Geschmack des Thujins als adstringirend an. Ich fand meine Substanz geschmack- und auch geruchlos. Eine wässrige Lösung färbt sich durch Eisenchlorid grün. Von Natronlauge wurde sie rothgelb, von Ammoniak gelb gefärbt. Barytwasser färbte ebenso wie Ammoniak gelb; Molybdänsaures Ammon rothgelb. Neutrales essigsaures Bleioxyd gab nach einiger Zeit einen gelben Niederschlag, basisches sofort und viel stärker. Beide Niederschläge sind in Essigsäure leicht löslich (unter Entfärbung). Der Schmelzpunkt des wasserfreien Thujins liegt bei 175° C.

Krystallwassergehalt des Thujin's.

Thujin, welches 3 Monate im Exsiccator neben Schwefelsäure gestanden hatte, verlor beim Trocknen bei 110° C. sämmtliches Krystallwasser. Beim weiteren Erhitzen über 110° C. konnte keine Gewichtsabnahme beobachtet werden.

I. 0,402 Grm. Thujin verloren bei 110° C. 0,014 Grm. Wasser = 3,48 %
II. 0,585 Grm. Thujin verloren 0,0155 Grm. Wasser = 3,19 %
III. 0,669 Grm. Thujin verloren 0,025 Grm. Wasser = 3,73 %

Mittel 3,47 %

Elementaranalysen des Thujin's.

I. 0,2935 Grm. Thujin bei 110° C. getrocknet gaben beim Verbrennen ohne Aschenrückstand, mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome 0,586 Grm. Kohlensäure und 0,1388 Grm. Wasser.
II. 0,3427 Grm. Thujin gaben beim Verbrennen 0,688 Grm. Kohlensäure und 0,1617 Grm. Wasser.

Im 100 Theilen:			Mittel:
I. C. 54,45	II. C. 54,75		C. 54,600
H. 5,25	H. 5,24		H. 5,245
O. 40,30	O. 40,01		O. 40,155
100,00	100,00		100,000

Daraus berechnet sich vielleicht die Formel $C^{21}H^{22}O^{12}$ also Quercitrin - $C^{21}H^{20}O^{11} + H^2O$ Ber. C. 54,08. H. 4,72.

Der gefundene Procentgehalt an Krystallwasser passt dann für 1 Molecül. $C^{21}H^{22}O^{12} + H_2O$. Ber, 3,72 % Aq.

Kawalier fand in seinem bei 100° C. getroknetem Thujin: C. 52,63—52,88. H. 4,94—5,15. O. 42,00—42,36.

Kawalier hatte seiner Zeit die Formel $C^{40}H^{22}O^{24}$ aufgestellt. welche C. 52,86. H. 4,84. O. 42,30 verlangt. (C = 6. O = 8.)

Spaltung.

Die Spaltung wurde in der für das Quercitrin angegebenen Weise vollzogen. Nach eine halben Stunde langem Kochen, füllte sich die anfangs gelbgefärbte Flüssigkeit mit gelben feinen Nadeln. Diese wurden auf einem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen. Das Filtrat war farblos; nach der Neutralisation mit Natronlauge wurde die Zuckermenge mittelst Fehling'scher Lösung quantitativ bestimmt. Ausgegangen wurde von wasserfreiem Thujin. Das Thujetin wurde zuvor bei 110° C. getrocknet um auf die Wage gebracht zu werden.

	Thujin gab:	Zucker = %	und Thujetin = %
I.	0,2969 „	0,1123 = 37,82 „	0,185 = 62,31
II.	0,2700 „	0,1017 = 37,67 „	0,170 = 62,96
III.	0,2612 „	0,0980 = 37,51 „	0,1635 = 62,59
IV.	0,1680 „	0,0657 = 39,10 „	0,1047 = 62,32
V.	0,1866 „	0,0722 = 38,69 „	0,1140 = 61,09

Mittel Zucker 38,16 % und Thujetin 62,25 %.

Der Zucker wurde als Glycose berechnet.

Kawalier fand 40,48 % Zucker und 66,78 % Thujetin. Um den Zucker in Substanz zu erhalten, wurden 4 Grm. Thujin gespalten, das Thujetin von der farblosen Flüssigkeit durch Filtration getrennt. Das Filtrat wurde mit kohlensaurem Baryt bis zur neutralen Reaction behandelt, das gebildete Baryumsulfat abfiltrirt, mit siedendem Wasser nachgewaschen und Filtrat und Waschwasser bis zur Consistenz eines dünnen Syrups eingedampft. Der farblose Syrup wurde nach einem Monat rothgelb, ohne dass sich irgend welche Krystallbildungen gezeigt hätten. Er zeigte Gährungsfähigkeit.

Einen Theil dieses Syrups versetzte ich mit einer Mischung von 3 Theilen salzsauren Phenylhydrazins mit 5 Theilen essigsaurem Natrons. Die bei 100° C. getrocknete Verbindung schmolz im Mittel aus 4 Bestimmungen bei 177,7° C. (corr). Unter Berücksichtigung der später zu besprechenden Formel des Thujetins, liess

sich vielleicht die Spaltung im folgender Weise erklären: $C^{21}H^{22}O^{12} + H^2O = C^{15}H^{12}O^7 + C^6H^{12}O^6$.

Dieselbe verlangt: 65,2 % Thujetin und 38,6 % Zucker.

Thujetin.

Das in Wasser unlösliche Spaltungsproduct des Thujins bildet, unter dem Microscop betrachtet, feine Nadeln. Dieselben sind rein gelb und in Alkohol löslich. Getrocknet, bekommen die gelben Krystalle einen Stich in's Grüne.

Eigenschaften des Thujetin's.

Bis zur Farblosigkeit verdünnte Eisenchloridlösung wird von einer alkoholischen Lösung des Thujetins stark grün gefärbt. Thujetin in Lösung, wird von Natronlauge und Ammoniak grün gefärbt. (Unterschied vom Quercetin.) Durch Zusatz von Salzsäure wird die Grünfärbung in eine vorübergehende Rothfärbung verwandelt. Zuletzt wird die Mischung gelb. Barytwasser giebt einen grünlich braunen Niederschlag, welcher durch Salzsäure unter Entfärbung gelöst wird. Zinnchlorid färbt die alkoholische Lösung des Thujetins stark gelb. Bleiacetat giebt einen ziegelrothen Niederschlag. Silberlösung wird in der Kälte reducirt. Fehling'sche Lösung wird grün gefärbt und beim Erhitzen stark reducirt. Molybdänsaures Ammon färbt die Lösung des Thujetins rothgelb. Eine alkoholische Lösung des Thujetins wirkt nicht auf den polarisirten Lichtstrahl ein. Lufttrockenes Thujetin schmilzt bei 303° C.

Bestimmung des Krystallwassers.

Thujetin, welches 2 Monate im Exsiccator gestanden hatte, verlor beim Trocknen bei 110° C. bis zum constanten Gewicht im Mittel 8,33 % Wasser. Beim Erhitzen über 110° C. konnte keine weitere Gewichtsabnahme constatirt werden. Bei 110° C. verloren:

I. 0,3918 Grm. Thujetin 0,033 Grm. Wasser = 8,42 %.
II. 0,479 Grm. Thujetin 0,0395 Grm. Wasser = 8,24 %.

Bestimmung des Schmelzpunktes.

Thujetin im Capillarröhrchen im Luftbade erhitzt, bräunt sich bei 270° C. und schmilzt unter Schwärzung (im Mittel aus 4 Bestimmungen) bei 303° C. (corr.)

Elementaranalysen.

Das Thujetin wurde zu diesem Zwecke bei 110° C. getrocknet und im Sauerstoffstrome verbrannt.

I. 0,1927 Grm. Thujetin gaben 0,42 Grm. Kohlensäure und 0,076 Grm. Wasser.
II. 0,2452 Grm. Thujetin gaben 0,5345 Grm. Kohlensäure und 0,095 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Mittel:
C	59,44	59,45	59,445
H	4,37	4,40	4,335
O	36,19	36,25	36,220
	100,00	100,00	100,000

Eine entsprechende Formel würde vielleicht sein: $C^{15}H^{12}O^{7}$. Dieselbe verlangt: C 59,11. H 3,96.

Diese Formel würde sich aber von der des Quercetins durch ein plus von 2 Atomen Wasserstoff unterscheiden.

Die Procente für den Krystallwassergehalt stimmen für $1^1/_2$ Molecüle Wasser, $C^{15}H^{12}O^{7} + 1^1/_2$ Aq. Ber. 8,1 % Aq.

Kawalier hat früher für Thujetin die Formel $C^{28}H^{14}O^{16}$ berechnet (C = 6, H = 8). Diese verlangt: C 54,19, H 4,52.

Meine Zahlen für das Thujetin liegen denen von Kawalier für die Thujetinsäure gefundenen sehr nahe.

Der besseren Uebersicht wegen will ich die Resultate Kawaliers den meinigen gegenüberstellen.

Kawaliers Thujin.	Mein Thujin.
C 52,63—52,85.	C 54,600.
H 4,94— 5,15.	H 5,245.
Kawaliers Thujetin.	**Mein Thujetin.**
C 54,02—54,34.	C 59,445.
H 4,28— 4,41.	H 4,335.
Kawaliers Thujetinsäure aus Thujetin.	**Kawaliers Thujetinsäure aus Thujin.**
C 59,13—59,20.	C 59,48.
H 4,02— 4,03.	H 4,22.

Meiner Ansicht nach ist Kawalier's Thujetin, welches er durch Spalten des Thujins mit verdünnten Säuren erhalten hat, kein reines Product gewesen, sondern ein Gemenge von Thujin und Thujetin. Für diese Ansicht spricht der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Thujetins, welche zwischen denen des Thujins und der Thujetinsäure liegen. Die Thujetinsäure halte ich für ein reines Thujetin. Denn wenn man berücksichtigt, dass Kawalier dieselbe aus seinem Thujetin dargestellt hat, indem er dasselbe mit Barytwasser kochte und dann verdünnte Schwefelsäure zufügte um das Baryt zu entfernen, so ist es möglich, dass das noch unzersetzt gewesene Thujin (Kawalier's Thujetin) in heiss gelöstem Zustande von der Schwefelsäure vollständig gespalten wurde. Das neue Reactionsproduct war also nicht mehr ein Gemenge von Thujin und Thujetin, sondern reines Thujetin (Kawalier's Thujetinsäure).

Löslichkeitsverhältnisse einiger von mir untersuchten Substanzen.

Benennung der Substanz.	Siedendes Wasser.	Wasser von Zimmer-temperatur.	Alkohol absol.	Alcohol 96%.	Aether käufl. sp. g. 0,72.	Aether absol.	Aceton.	Methylal.
Quercitrin . . .	1 : 171	1 : 7110	1 : 9	1 : 37	1 : 4870	1 : 2700	1 : 18	1 : 279
Sophorin	1 : 210	1 : 5167	1 : 50	1 : 526	unlöslich	unlöslich	1 : 791	1 : 1226
Viola-Quercitrin	1 : 159	1 : 8055	1 : 31	1 : 308	1 : 12845	1 : 6180	1 : 353	1 : 758?
Quercetin	unlöslich	unlöslich	1 : 49	1 : 71	1 : 837	1 : 362	1 : 8	1 : 55
Sophoretin . . .	„	„	1 : 54	1 : 100	1 : 720	1 : 526	?	1 : 85
Viola-Quercetin	„	„	1 : 37	1 : 80	1 : 619	1 : 471	1 : 12	1 : 63

Tabellarische Uebersicht der Spaltungsverhältnisse und Schmelzpunkte.

Benennung der Substanz.	Spaltungen.		Schmelzpunkte.	
	Zucker als Isodulcit berechnet.	Quercetin.	Lufttrockene Substanz.	Wasserfreie Substanz.
Quercitrin	38,99 %	68,65 %	173,7° C.	168,7° C.
Sophorin	57,16 %	49,54 %	166° „	177° „
Viola-Quercitrin	55,78 %	51,86 %	175,4° „	176° „
Kastan.-Quercitrin	37,83 %	65,65 %	175° „	?
Capern-Quercitrin	56,73 %	49,61 %	183° „	?
Thujin	38,16 % als $C^6H^{12}O^6$ ber.	62,25 % Thujetin	?	175° „
Quercetin			287° „	299° „
Sophoretin			293° „	298° „
Viola-Quercetin			298,6° „	300° „
Kastan.-Quercetin			306° „	?
Capern-Quercetin			302° „	?
Thujetin			303° „	?

Einiges über die chem. und physikalischen Eigenschaften d. Isodulcits resp. d. Glycose.

Benennung.	Beobachter.	Formel.	Wasserverlust bei 100° C.	Drehungsvermögen a. D.	10 CC. Fehl.Lös. entsprechen in Grm.	Schmelzpunkt.	Schmelzpunkt d. Phenylhydrazinverb.	Schmelzpunkt d. Benzoyl. verb.	Krystallform.	Bemerkungen.
Rhamodulcit . .	Liebermann u. Hörmann Hlasiwetz u.	$C^6H^{14}O^6$	1 Mol.	+ 8,07°	0,0522	92–93°	—	—	Klinorhombisch	
Isodulcit	Pfaundler	„	„	+ 7,62°	0,0529	105—110°	—	—	Wie Rohrzucker	
Isodulcit	Berend	„	„	+ 8,04°	0,0526	93—94°	—	—	Klinorhombisch	
Isodulcit	Will	„	„	+ 8,2°	—	—	—	—	—	
Isodulcit	Dehn	„	„	+ 8°	—	—	—	—	—	
Isodulcit aus Quercitrin	Wachs	„	„	+ 7,4°	0,0526	90,2°	177,3°	54°	Klinorhombisch	
Isodulcit aus Sophorin . . .	„	„	„	+ 8,23°	0,0527	92,8°	179,6°	50 [1])	Rhombisch	Der Syrup war gährungsfähig.
Isolducit aus Viola-Quercitrin . .	„	?	10,62 %	+ 7,83°	0,0529	90,270	168° [1])	54° [1])	Klinorhombisch	
Syrup aus Thujin .	„	?	?	?	?	?	177° [1])	?	?	
Syrup aus Capern-Quercitrin . .	„	?	?	?	?	?	167° [1])	?	?	
Syrup aus Kastanien-Quercitrin .	„	?	?	?	?	?	176,5° [1])	?	?	Der Syrup gährte nicht.

1) Sind aus dem Syrup dargestellte Verbindungen.

Resumé.

Ein Blick auf die Tabellen lehrt, dass die Mehrzahl der hier besprochenen quercitrinartigen Substanzen in 2 Gruppen getheilt werden können.

Es entsprechen einander das Quercitrin und Kastanien-Quercitrin einerseits und dann das Sophorin, Viola-Quercitrin und Capern-Quercitrin andererseits.

Weiter entfernt von diesen Gruppen steht dann das Thujin, das seiner Zusammensetzung nach zwar zwischen die beiden erwähnten Gruppen gebracht werden könnte, dessen Spaltungsproduct Thujetin aber, von den Quercetinen sich doch schon wesentlich unterscheidet. Es sind namentlich die Reaction des Thujetins mit Natronlauge, Ammoniak, Salzsäure etc. in Betracht zu ziehen.

Den beiden aufgestellten Gruppen gemeinschaftlich ist, dass sie bei der Hydrolyse Quercetin oder einen Körper geben, welcher diesem wahrscheinlich isomer ist.

Wenn das Quercitrin aus Capern hier scheinbar eine Ausnahme macht, so ist vielleicht der von mir gefundene grössere Wasserstoffgehalt seines Quercetins noch auf Beobachtungsfehler zurückzuführen.

Dass ich nicht alle diese Quercetine für identisch erkläre, hat seinen Grund in den beobachteten Verschiedenheiten in der Löslichkeit und vielleicht auch im Schmelzpunkt.

Grössere Differenzen bieten die quercitrinartigen Substanzen in Bezug auf das zweite Product der Hydrolyse, die zuckerartige Substanz.

Zunächst ist beobachtenswerth, dass die krystallinisch erhaltenen Isodulcite aus Quercitrin der Querc. tinct. und Viola tricolor einerseits und aus Sophorin andererseits, ungleiche Krystallform besitzen.

Sodann kommt in Betracht, dass bei Viola tricolor, Sophorin Caparis spin. und Thuja, der Isodulcit durch gährungsfähige Glycose begleitet zu sein scheint.

Endlich ist aber ganz besonders darauf aufmerksam zu machen, dass die bei der Spaltung der verschiedenen Quercitrine freiwerdenden Menge von Isodulcit resp. Zucker ungleich sind.

Gerade im Hinblick auf dieses Ergebniss, hielt ich mich für berechtigt, die oben erwähnten Abtheilungen aufzustellen.

Thesen.

1) An Stelle der narcotischen Kräuter, welche bisweil in Pflasterform wie z. B. Empl. hyoscyam. etc. in A wendung kommen, sollten die entsprechenden Extrac genommen werden.

2) Der qualitative und quantitative Nachweis von salp triger Säure im Trinkwasser mit Metaphenylendiam ist dem, mit Jodzinkstärkekleister vorzuziehen.

3) Die bacteriologische Untersuchung eines Trinkwa ser's ist nur dann von Werth, wenn auch qualita geprüft wird.

4) Quercitrin- und Quercetinartige Körper verdienen Farbstoffe, in hygienischer Hinsicht, gelben Anilinfa stoffen vorgezogen zu werden.

5) Den Tapetenfabrikanten ist es nicht unmöglich ars freie Waaren zu liefern.

6) Bei der quantitativen Bestimmung des Fettgehal einer Kuhmilch in verschiedenen Gegenden, ist nothwendig vorher den Mittelwerth des Fettgehal an notorisch reiner Milch derselben Gegend zu ermitte

Inhaltsverzeichniss.

pag.

Einleitung 7

I. **Quercitrin aus Quercitronrinde**; Literatur desselben . . . 8
Darstellung und Eigenschaften 11
Elementaranalysen 12
Moleculargewichtsbestimmung 14
Krystallwassergehalt und Löslichkeitsbestimmungen . . 15
Schmelzpunktbestimmung und Spaltungen 16
Quercetin und seine Eigenschaften 18
Krystallwassergehalt und Elementaranalysen 19
Moleculargewichtsbestimmungen 20
Schmelzpunktbestimmungen 21
Quercitrinzucker 21
Elementaranalysen 23
Eigenschaften und Schmelzpunktbestimmung 24
Verhalten gegen polarisirtes Licht 25
Phenylhydrazinverbindung 26

II. **Sophorin**; Literatur desselben 26
Darstellung und Figenschaften 28
Elementaranalysen 29
Krystallwassergehalt und Moleculargewichtsbestimmung 31
Schmelzpunktbestimmung und Spaltung 31
Sophoretin 33
Elementaranalysen 33
Krystallwassergehalt und Moleculargewichtsbestimmung 34
Sophorinzucker und Elementaranalysen 35
Verhalten gegen polarisirtes Licht 36

III. **Viola-Quercitrin**; Literatur desselben 37
Darstellung und Eigenschaften 37
Krystallwassergehalt 38
Schmelzpunktbestimmung und Elementaranalysen . . . 39
Moleculargewichtsbestimmung und Spaltung 39
Viola-Quercetin; Krystallwassergehalt und Elementaranalysen 41
Moleculargewichtsbestimmungen 42
Viola-Quercitrinzucker und seine Eigenschaften . . 42

IV. **Quercitrin aus Aescul. hippocastanum**; Literatur desselben 44
Darstellung und Eigenschaften 44
Spaltung 46
Kastanien-Quercetin 46

V. **Quercitrin aus Caparis spin.**; Literatur desselben 47
Darstellung 48
Elementaranalysen und Spaltung 49
Capern-Quercetin 50

VI. **Thujin**; Literatur desselben 51
Darstellung 52
Eigenschaften, Krystallwassergehalt u. Elementaranalysen 53
Spaltung 54
Thujin; Eigenschaften, Krystallwassergehalt und Elementaranalysen 55
Tabellarische Uebersicht der Schmelzpunkte, der Löslichkeits- und Spaltungsverhältnisse 57
Tabellarische Uebersicht der Eigenschaften der Isodulcits resp. der Glycose 58
Resumé 59
Thesen 60